# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN DRESDEN, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, F. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

## DRITTER BAND

MIT 12 TAFELN UND 35 HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1889.

# Inhalt des dritten Bandes.

## Heft 1.

Ausgegeben am 29. Januar 1889. Seite



## Heft 2.

Ausgegeben am 22. Februar 1889.

Seite

## Heft 3.

Ausgegeben am 21. März 1889.



## Heft 4.

Ausgegeben am 16. April 1889.

## Heft 5.

Ausgegeben am 21. Mai 1889.

## Heft 6.

Ausgegeben am 28. Juni 1889.

# Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette.

Von

L. Sohncke.[1])

## 1.

Die von Clausius begründete Vorstellung vom Wesen des flüssigen Zustandes, nach welcher die Molekeln in einer Flüssigkeit nicht ruhen, sondern in wälzender, schwingender und fortschreitender Bewegung begriffen sind und dabei zum Teil in ihre, entgegengesetzt elektrisch geladenen Bestandteile zerfallen und sich auch wieder vereinigen, diente ihrem Entdecker bekanntlich u. a. zum einfachen Verständnis des Verdampfungsvorganges, sowie des Vorganges der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten. Diese Vorstellung hat in neuerer Zeit noch wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen, indem es mit ihrer Hilfe gelungen ist, eine ganze Reihe merkwürdiger Eigenschaften der Lösungen durchaus begreiflich zu machen. (Man vergl. z. B. die neueren Arbeiten der Herren Arrhenius, Planck, van't Hoff, Ostwald, Nernst.)

Dieselbe Vorstellung ist es nun auch, welche, mit alleiniger Hinzunahme einer fundamentalen Thatsache der Chemie, aber ohne jede weitere Hilfshypothese, geeignet scheint, den Mechanismus der Entstehung des elektrischen Stroms in der galvanischen Kette aufs einfachste verständlich zu machen, während dieser Vorgang bisher immer noch in ein gewisses Dunkel gehüllt erschien. Die Clausiussche Ansicht schliesst zwei verschiedene Hypothesen ein; ich will sie als Kontakthypothese und als Dissociationshypothese unterscheiden. Somit ruht die folgende Ableitung auf drei Grundlagen. Dieselben sollen zunächst einzeln näher erläutert werden.

I. Kontakthypothese. Beim Zerfall einer chemischen Verbindung in zwei Bestandteile (Teilmolekeln, Jonen) erscheinen beide entgegengesetzt elektrisch, in der Art, dass alle bei der Verbindung beteiligt gewesenen Valenzen dieselbe absolute Elektrizitätsmenge aufweisen. Nämlich nach Faradays elektrolytischem Gesetz verhält sich die Elektrizität so, „als

[1]) Aus den Sitzungsber. der Kgl. bayr. Akademie der Wiss. mitgeteilt vom Verfasser.

wäre sie in gleich grosse Atome geteilt, von denen je eines an jeder Valenz der Jonen haftet, mit welchen sie wandert". Diese Elektrizität rührt vermutlich daher, dass sich im Akte der chemischen Verbindung die zusammentretenden Bestandteile gleich stark, aber entgegengesetzt laden.[1]) (Die bei einfacher Berührung, ohne Stattfinden eines chemischen Vorgangs, auftretende Kontaktelektrizität ist, gegenüber der soeben besprochenen, sehr unerheblich, wie z. B. aus Edlunds, an die Peltiersche Wärmeentwickelung anknüpfenden Messungen hervorgeht. Sie spielt im folgenden keine Rolle.)

II. Dissociationshypothese. Der Elektrolyt besteht aus durcheinander bewegten Molekeln, von denen stets eine gewisse Anzahl bereits in ihre Teilmolekeln zerfallen, d. h. dissociiert ist. Solange nun der Elektrolyt nicht von einem Strome durchflossen ist, und solange er sich auf konstanter Temperatur befindet, geschehen in der Zeiteinheit ebensoviele Trennungen als Wiedervereinigungen; sein Zustand ist also der des beweglichen Gleichgewichts.[2]) Es muss hinzugefügt werden, dass die Teilmolekeln oder Jonen ihre elektrischen Ladungen zwar an andere Körper abgeben können, jedoch so lange sie im Innern der Flüssigkeit sind, ihre Ladungen behalten. Clausius sagt darüber nur[3]): „Es liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese (elektrischen) Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken" u. s. f. Er nimmt also wohl an, das Jon könne seine Ladung nur an einen Leiter der Elektrizität, nämlich an die Elektroden abgeben, denn die einzelnen Molekeln und Teilmolekeln sind ja für sich keine Leiter. Man kann sich aber von diesem Haften der Elektrizität am einzelnen Jon, solange letzteres sich noch innerhalb der Flüssigkeit bewegt, ohne eine neue Hypothese wohl einfach folgendermassen Rechenschaft geben. Das Jon trifft beim Anstossen an eine Molekel, entweder den gleichnamig geladenen Bestandteil desselben: dann ist kein Grund zur Abgabe der Elektrizität vorhanden; oder es trifft den entgegengesetzt elektrischen Bestandteil: dann behält es seine Ladung ebenfalls, denn gemäss der Kontakthypothese hat es ja die Eigentümlichkeit, in Berührung mit jenem entgegengesetzt elektrisch zu sein.

III. Die chemische Grundthatsache. Ein und derselbe Körper verbindet sich mit verschiedenen Körpern nicht gleich leicht, d. h. ver-

---

[1]) Clausius: Über die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten. Pogg. Annalen **101**, 342. 1857.

[2]) Clausius a. a. O. S. 348 u. 349; ferner: Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. Pogg. Ann. **100**, 353. 1857. Vergleiche dazu auch Pfaundler: Beiträge zur chemischen Statik. Pogg. Ann. **131**, 59. 1867.

[3]) Pogg. Ann. **101**, 342. 1857.

schiedene Körper üben auf einen und denselben Körper verschieden starke chemische Anziehungen aus.

## 2.

Von diesen drei Grundsätzen soll nun Anwendung gemacht werden zunächst zur Erklärung des Polarisationsstroms des gewöhnlichen Knallgasvoltameters. Durch Anwendung eines hinreichend starken Stromes möge im Knallgasvoltameter Gasentwickelung eingetreten sein, so dass die Platinkathode desselben mit Wasserstoff, die Platinanode mit Sauerstoff bedeckt ist. Man schalte jetzt die ursprüngliche Stromquelle aus und verbinde die beiden Elektroden des Voltameters durch einen Schliessungsdraht. Dann muss folgender Vorgang eintreten. Die verdünnte Schwefelsäure besteht aus Molekeln $H_2SO_4$ $H_2O$, sowie aus den Teilmolekeln derselben, nämlich den (+) elektrisch geladenen $H_2$ und den (—) geladenen $SO_4$ und den ebenfalls (—) geladenen $O$ (nach der Dissociations- und Kontakthypothese). Während nämlich reines Wasser überhaupt kaum leitet, und daher die Zahl der in reinem Wasser dissociierten Molekeln nur äusserst gering sein kann, scheint die Anwesenheit von Molekeln $H_2SO_4$ hierin eine Änderung hervorzubringen. Beim Zusammentreffen der Teilmolekel $SO_4$ mit einer Molekel $H_2O$ scheint letzteres leicht zu zerfallen und so zur Entstehung von $O$ und $H_2SO_4$ Anlass zu geben.[1])

Während sich in verdünnter Schwefelsäure, welche gänzlich sich selbst überlassen ist, die Teilmolekeln $H_2$, $O$ und $SO_4$ ganz unregelmässig herumtreiben (Dissociationshypothese), muss sich im vorliegenden Fall ihre Bewegung regelmässiger gestalten. Zwischen dem Wasserstoff, der die eine Platinplatte bedeckt, und den in nächster Nähe befindlichen Teilmolekeln $O$ und $SO_4$ findet starke chemische Anziehung statt (Grund-

[1]) Eine ganz ähnliche Deutung lässt wohl auch ein interessanter Versuch des Herrn Ostwald zu, der von ihm anders aufgefasst wird (Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Diese Zeitschr. 2, 271 ff. 1888). Nähert man einem ($A$) von zwei durch einen Heber verbundenen, mit Chlorkaliumlösung erfüllten Gefässen $A$ und $B$ einen (—) elektrisierten Körper und entfernt dann den Heber, so bleibt $A$ (+) geladen zurück. Bei Einführung eines zur Erde abgeleiteten Platindrahts in $A$ erscheint Wasserstoff am Draht. Die Flüssigkeit besteht aus den Molekeln $KCl$ und $H_2O$ und zunächst aus den (+) Teilmolekeln $K$ und den (—) Teilmolekeln $Cl$. Aber vermutlich ist $K$ immer nur kurze Zeit in Freiheit und bildet schnell wieder $KHO$ und $H$. Nach meiner Auffassung sind also schon vor dem Eintauchen des Platindrahts die positiven Teilmolekeln $H$ vorhanden, anstatt dass man nach Herrn Ostwald dem (+) geladenen $K$ die Reaktionsfähigkeit aberkennt und es erst nach Abgabe seiner Ladung an den Draht die Bildung von $KHO$ und $H$ bewirken lässt.

satz III); infolge derselben kommen also vorzugsweise diese Teilmolekeln in innige Berührung mit dieser Platte, geben ihre (—) Ladung an sie ab, und bilden mit dem Wasserstoff der Platte die chemischen Verbindungen $H_2O$ und $H_2SO_4$. In gleicher Weise wirkt der Sauerstoff, der die andere Platinplatte bedeckt, chemisch anziehend auf die in seiner Nachbarschaft befindlichen Teilmolekeln $H_2$; also kommen vorzugsweise diese in innige Berührung mit der Platte, geben ihre (+) Ladung an sie ab, und verbinden sich mit dem $O$ zu $H_2O$. Infolge der inneren Bewegung der Flüssigkeit kommen andere und andere Teilmolekeln an die Platinplatten, immer vorzugsweise (—) geladene an die erstere, (+) geladene an die letztere, und geben ihre Ladungen an sie ab, zugleich in demselben Masse die dort vorhandenen Gasüberzüge aufzehrend. (Die Regelung der Richtungen der inneren Bewegungen wird im folgenden Abschnitt noch sorgfältiger begründet.) Wenn die Platinplatten wieder gasfrei geworden sind, ist kein Anlass mehr vorhanden, dass mehr Teilmolekeln der einen Art als solche der anderen Art an diese oder jene Platte stossen; dann wird also gleich viel $+E$ und $-E$ an jede Platte abgegeben. — Solange an die mit Wasserstoff bedeckte Platte vorzugsweise (—) Ladungen von Teilmolekeln abgegeben wurden, an die mit Sauerstoff bedeckte vorzugsweise (+), musste der Schliessungsdraht von diesen Elektrizitäten durchflossen sein. Dieser Polarisationsstrom hat augenscheinlich die entgegengesetzte Richtung, als derjenige Strom, der ursprünglich durch das Voltameter floss. Denn ursprünglich wurden die (+) Teilmolekeln zur Kathode geführt; und diese sind es, welche nachträglich die (—) Teilmolekeln herbeiziehen, also zu einer entgegengesetzten Bewegung wie zuvor den Anlass geben. Ganz anolog verhält sich's mit der Anode. So sieht man, wie der Polarisationsstrom, und zwar nicht nur im vorliegenden Fall, sondern unter allen Umständen dem ursprünglichen Strome entgegengesetzt gerichtet sein muss.

Die Aufzehrung der Gasüberzüge der Elektroden in dem für sich geschlossenen Voltameter ist also nicht, wie man es gewöhnlich auffasst, eine Wirkung des Polarisationsstroms, welcher die Jonen zwingt, sich in entgegengesetzter Richtung wie zuvor zu bewegen, sondern jene Aufzehrung ist eine Wirkung der chemischen Verwandtschaft zu gewissen Teilmolekeln, und sie ist vielmehr die Ursache des Polarisationsstroms.

3.

Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette beruht auf ganz ähnlichen Vorgängen wie die eben geschilderten. Wir denken zunächst nur ein Metall, z. B. $Zn$, in einen Elektrolyten, z. B. in ver-

dünnte Schwefelsäure, eingetaucht. Das *Zn* übt auf die (—) Teilmolekeln ($SO_4$ und $O$) chemische Anziehung aus. Daher kommen unter allen der Zinkplatte benachbarten Teilmolekeln vorzugsweise die genannten mit ihr in innige Berührung und geben ihre (—) Ladung an die Platte ab, um sodann, mit dem *Zn* chemisch verbunden, wieder in Lösung zu gehen. Sie lassen also die Zinkplatte (—) geladen zurück.

Sobald die (—) Teilmolekeln ihre Ladung an die Zinkplatte abgegeben haben, ist das vor dem Eintauchen der Platte vorhanden gewesene bewegliche Gleichgewicht im Innern der Flüssigkeit gestört; denn jetzt fehlen diese Teilmolekeln in der Nachbarschaft des *Zn*, es fehlt die von ihnen ausgeübte Abstossung auf ihresgleichen, sowie die Anziehung auf die entgegengesetzten, weil die auf die ganze Platte übergegangene $-E$ aus der grösseren Ferne nur viel schwächer wirken kann. Folglich müssen aus der Nachbarschaft mehr (—) Jonen als zuvor sich in der Richtung zur Zinkplatte hin bewegen. Dies muss sich von Schicht zu Schicht fortsetzen bis an die Grenzen der Flüssigkeit, so dass an den Grenzen die (+) Teilmolekeln überwiegen. Dieser Prozess muss aber aus folgenden Gründen sehr bald zum Stillstand kommen. Abgesehen davon, dass die dem Zink benachbarte Schicht wegen ihrer Anreicherung mit Zinksulfat die weitere Auflösung verzögert, sowie dass die (+) gewordenen Wände das weitere Herangedrängtwerden positiver Teilmolekeln verhindern, muss vor allem die (—) Ladung der Zinkplatte abstossend auf die (—) Teilmolekeln wirken, also der chemischen Anziehung der Platte auf dieselben gerade entgegenwirken.

Gleichzeitig zieht diese Ladung die (+) Teilmolekeln an. So wird dem einseitigen Herandringen negativer Teilmolekeln ein Ende gemacht.

Auf diese Art ist die (—) Ladung, welche das *Zn* in verdünnter Schwefelsäure annimmt, erklärt; auch ist erklärt, warum reines *Zn* nur in verschwindender Menge aufgelöst wird. (Die Auflösung unreinen Zinks beruht auf der Bildung von Lokalströmen.)

Wenn ausser dem *Zn* noch irgend ein anderes Metall in denselben Elektrolyten eingetaucht ist, so muss dieses für sich einen ähnlichen Einfluss ausüben, und dies sogar, wenn es auch zu keiner der Teilmolekeln eine hinreichend starke Verwandtschaft besitzt, um eine wirkliche Verbindung mit ihr einzugehen, sondern wenn es nur überhaupt die eine Art von Teilmolekeln stärker heranzieht. Im allgemeinen wird die von der zweiten Platte auf die (—) Teilmolekeln ausgeübte Anziehung nicht gleich stark sein, wie die von der ersten Platte (Grundsatz III); daher wird sie auch nicht gleich stark elektrisch geladen werden wie erstere.

Wenn man jetzt die beiden eingetauchten verschiedenartigen Platten

durch einen Schliessungsdraht verbindet, wird das bewegliche Gleichgewicht von neuem gestört. Denn die stärkere (—) Ladung des *Zn* verbreitet sich über den ganzen Schliessungsdraht, so dass die vorher von ihr auf die (—) Teilmolekeln ausgeübte Abstossung nun verringert ist. Also dringen wieder mehr (—) Teilmolekeln heran und geben ihre (—) Ladung ans *Zn* ab. Die (+) Teilmolekeln entfernen sich wieder mehr vom *Zn* und wandern vorzugsweise zu dem anderen Metall, welchem ja stets durch die im Schliessungsdraht herankommende $-E$ die von den (+) Teilmolekeln empfangene (+) Ladung genommen wird.

Wie diese Auseinandersetzungen erkennen lassen, erzeugt der chemische Prozess im galvanischen Element durchaus keine Elektrizität, sondern er bewirkt nur, dass die schon vorhandenen beiden Elektrizitäten (die den Teilmolekeln des Elektrolyten anhaften) an die beiden verschiedenen Elektroden abgegeben werden.

Wenn die an dem zweiten Metall abgeschiedenen (+) Teilmolekeln (z. B. $H_2$) nach Abgabe ihrer Ladung daselbst verharren, was ja ohne besondere Massregeln immer der Fall ist, so giebt dies notwendig Anlass zur Polarisation. Denn diese Teilmolekeln ($H_2$) üben chemische Anziehung auf die (—) Teilmolekeln ($SO_4$ und $O$) aus, so dass letztere herbeigezogen werden und ihre $-E$ an diese Elektrode abgeben. So entsteht durch den Vorgang selber, welcher den ursprünglichen Strom schafft, ein entgegengesetzter Strom: der Polarisationsstrom.

Letzterer Vorgang ist nicht wesentlich verschieden von jenem, welcher immer stattfindet, wenn das zweite Metall chemisch nicht indifferent gegen den Elektrolyten ist, sondern ebenfalls Neigung hat, sich mit den (—) Teilmolekeln desselben zu verbinden. Weil im allgemeinen an die beiden verschiedenen Metalle sekundlich nicht dieselbe Anzahl von (—) Teilmolekeln herankommen (infolge der verschiedenen Stärke der chemischen Anziehung), so wird an die eine Elektrode mehr $-E$ abgegeben, als an die andere; und diese Differenz der sekundlich den beiden Elektroden zugehenden gleichnamigen Ladungen ist es, welche in der Schliessung als Strom zum Vorschein kommt, gerade wie bei dem durch Polarisation geschwächten galvanischen Element.

Bei der vorstehenden Ableitung der Stromentstehung ist die Elektrizitätserregung durch Kontakt der Metalle gar nicht erwähnt worden. Massgebend hierfür ist vornehmlich die vorausgeschickte Betrachtung über das Knallgasvoltameter (§ 2), bei welchem eine solche Elektrizitätserregung durch Kontakt verschiedener Metalle ausgeschlossen ist und trotzdem, wie wir sahen, ein Strom (nämlich der Polarisationsstrom) zu Stande kommt.

Dafür, dass diesem Faktor auch bei dem Strome des gewöhnlichen Elements keine Bedeutung zukommt, spricht noch folgende Erwägung. Sobald der Strom zu fliessen begonnen, ändert er die Temperatur aller Kontaktstellen von Metallen, und zwar bekanntlich in dem Sinne, dass die thermoelektromotorische Kraft der durch den Strom erwärmten, bezw. erkälteten Kontaktstellen stets derjenigen des Stromes *entgegen* gerichtet ist. Die Kontaktstellen können also für den *Fortgang* des Stroms in der ursprünglichen Richtung überhaupt nicht massgebend sein.

### 4.

*Die Quelle der Stromenergie.* Wenn ein geladener Leiter durch einen mit der Erde verbundenen Leitungsdraht entladen wird, so erzeugt der Strom Wärme im Draht. Diese Arbeitsleistung ist nur dadurch ermöglicht, dass vorher freie Elektrizität beschafft worden war. In diesem Falle ist also als wahre Quelle der Stromenergie die Arbeit anzusehen, welche hat aufgewendet werden müssen, um jene freie Elektrizität zu schaffen. Ähnlich ist es bei dem Strom der galvanischen Kette: Die Quelle der Stromenergie ist die Arbeit, welche aufgewendet worden ist, um die freien Elektrizitäten zu beschaffen, d. h. um die beiden Elektrizitäten zu trennen. Nun werden dieselben aber zunächst durch den dauernd von selbst stattfindenden Dissociationsprozess getrennt. In der hierbei aufgewendeten Energie hat man also die Quelle der im Strome zur Verfügung stehenden Energie zu suchen.

Solange ein Elektrolyt stromlos und auf konstanter Temperatur befindlich ist, geschehen sekundlich ebensoviele Trennungen als Wiedervereinigungen der Teilmolekeln. Bei jeder Trennung wird Wärme verbraucht, bei jeder Wiedervereinigung wird ebensoviel Wärme wieder erzeugt. Also bleibt der Energieinhalt der Flüssigkeit nach Qualität und Quantität ungeändert. Sobald aber die durch den Schliessungsdraht verbundenen Polplatten eingesenkt werden, wird es einer bestimmten Zahl von Teilmolekeln unmöglich gemacht, sich in der bisherigen Art wieder zu vereinigen. Die mit ihnen verknüpften Elektrizitäten sind somit jetzt getrennt; an die Elektroden abgegeben, vereinigen sie sich im Schliessungsdraht unter Entwickelung der Stromwärme. Solange sie getrennt waren, repräsentierten sie ein Quantum potentieller elektrischer Energie. Diese war gewonnen auf Kosten des Wärmeverbrauchs beim Zerfall der Molekeln in Teilmolekeln. *Letzterer Wärmeverbrauch scheint also zunächst das Äquivalent der Stromenergie zu sein.* Ganz so einfach ist der Sachverhalt indessen nicht.

Um die Betrachtung zu vervollständigen, fassen wir folgenden mög-

lichst einfachen Fall ins Auge. Eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte und eine reine Platinplatte seien in verdünnte Schwefelsäure getaucht und dann durch einen Schliessungsdraht verbunden. Beim Zerfall einer Molekel $H_2SO_4$ wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht; diese hat die Kosten der Stromwärme bestreiten helfen. Wenn nun aber die Teilmolekel $SO_4$ zu der mit Wasserstoff bedeckten Platinplatte wandert, dort ihre (—) elektrische Ladung abgiebt und sich mit dem dortigen $H_2$ verbindet, so scheint dort durch diese Verbindung dieselbe Wärmemenge wieder entstehen zu müssen, so dass für die Arbeit des Stromes nichts übrig bleibt. Denn man sieht zunächst nicht ein, wieso die Verbindungswärme nicht dort, wo die Verbindung vor sich geht, zum Vorschein kommen sollte; aus welchen Gründen sie sich vielmehr nur zum Teil daselbst zeigen, zum anderen Teil aber über die ganze Strombahn verbreiten sollte.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, dass die hier stattfindende chemische Vereinigung von $H_2$ und $SO_4$ nicht völlig unter denselben Verhältnissen vor sich geht, wie die vorangegangene Trennung von $H_2$ und $SO_4$. Als die Molekel $H_2SO_4$ sich dissociierte, waren beide Teilmolekeln entgegengesetzt geladen; es war also bei der Trennung eine doppelte Arbeit zu leisten: erstens war die rein chemische Anziehung beider Teilmolekeln (welche vielleicht mit der allgemeinen Massenanziehung identisch ist), zu überwinden, und zweitens die Anziehung ihrer beiden entgegengesetzten elektrischen Ladungen. Bei der chemischen Vereinigung an der Elektrode ist dagegen der das *Pt* bedeckende Wasserstoff elektrisch neutral (er hat ja, als man die Platte etwa elektrolytisch mit Wasserstoff belud, seine Elektrizität an die Platte abgegeben). Was die (—) geladene Molekel $SO_4$ angeht, so stelle ich mir der Einfachheit halber zunächst vor, sie gebe ihre Ladung an die Elektrode ab und gehe dann erst die chemische Verbindung mit $H_2$ ein. In diesem Falle wirkt also bei der Verbindung von $SO_4$ und $H_2$ nur die chemische Anziehung, während die Anziehung der Elektrizitäten fehlt. Infolgedessen produziert diese chemische Vereinigung nicht dieselbe Wärmemenge als bei der Dissociation verschwand, nämlich soviel Wärme weniger als auf Rechnung der Anziehung beider elektrischen Ladungen kommt. Diese beiden Elektrizitäten vereinigen sich aber nun im Schliessungsdraht, und hierbei wird die noch fehlende Wärme produziert, nämlich jene, die zur Trennung derselben beiden Elektrizitätsmengen vorher verbraucht wurde.

Dieser Schilderung des Vorganges ist vielleicht folgende Betrachtung vorzuziehen, welche aber im Wesentlichen auf dasselbe Ergebnis hinausführt. Die (—) geladene Molekel $SO_4$ zieht, wenn sie an die Elektrode herankommt, durch Influenz $+E$ herbei und stösst $-E$ ab, sodass im

Momente der Verbindung die Teilmolekel $H_2$ doch wieder eine gleich grosse aber entgegengesetzte Ladung hat als $SO_4$. Durch das Herbeiströmen dieser Elektrizitätsmenge $+E$ und das Wegströmen von $-E$ durch den Schliessungsdraht wird in letzterem Wärme produziert: Die Stromwärme. Die elektrische Anziehung hat also in diesem Falle nur Elektrizität in Bewegung gesetzt, aber keinen Einfluss auf die Bewegung der sich verbindenden Teilmolekeln gehabt. Bei dem Verbindungsvorgang ist also entsprechend weniger Wärme erzeugt worden.

Dies scheint die Lösung des Rätsels zu sein, warum nicht die ganze Verbindungswärme an Ort und Stelle der Verbindung zum Vorschein kommt, warum vielmehr ein grosser Teil auf der ganzen Strombahn verteilt auftritt. Die weitere Verfolgung dieser Überlegungen ist vielleicht geeignet, den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft mit der Wärme, die durch die chemischen Prozesse der Kette erzeugbar ist, etwas aufzuklären.

## 5.

Die im Vorigen entwickelte Vorstellung vom Zustandekommen des galvanischen Stroms hat teilweise grosse Ähnlichkeit mit einigen früheren Theorien, ohne jedoch mit einer derselben identisch zu sein. Es ist keineswegs meine Absicht, eine erschöpfende Vergleichung mit den verschiedenen früheren Theorien vorzunehmen, sondern nur auf zwei derselben möchte ich kurz hinweisen. Die grösste Verwandtschaft besitzen meine Ansichten mit Herrn F. Exners Theorie;[1]) nur findet ein wesentlicher Unterschied statt. Die Exnerschen Betrachtungen ruhen gänzlich auf dem Thomsonschen Satz von der Proportionalität der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements mit der Wärmetönung der in ihm ablaufenden chemischen Vorgänge. Dieser, zur Zeit der Veröffentlichung von Herrn Exners Theorie fast allgemein angenommene Satz ist bekanntlich jetzt auf Grund von Untersuchungen Edlunds, Paalzows, Brauns, v. Helmholtzs und Anderer als unzutreffend erkannt. Er spielt also auch bei meinen obigen Auseinandersetzungen keine Rolle; mein Ausgangspunkt ist ein ganz anderer, und ich gelange demgemäss zu einer wesentlich anderen Auffassung des Zusammenhanges zwischen chemischer Wärme und Stromenergie. Doch stimme ich mit Herrn Exner darin vollkommen überein, dass „was die Art der Entstehung angeht, gar kein

---

[1]) Über die Natur der galvanischen Polarisation. Sitzungsber. d. Wiener Akad. 78, II. Abteil. Jahrg. 1878; u. Wied. Ann. 6, 355. 1879. — Zur Theorie d. inkonstanten galvan. Elemente. Sitzungsber. 80, II. Abteil. Jahrg. 1879 u. A.

Unterschied zwischen einem Polarisationsstrom und dem irgend einer Hydrokette besteht."[1])

Grosse Ähnlichkeit herrscht sodann zwischen meiner Schilderung der Stromentstehung und der an die alte Schönbeinsche Theorie anknüpfenden Auseinandersetzung des Herrn G. Wiedemann.[2]) Nichtsdestoweniger decken sich unsere Ansichten keineswegs. Denn zunächst legt Herr Wiedemann seinen Entwickelungen die, wie mir scheint schon durch Clausius als unhaltbar erwiesene Grotthusssche Ansicht von der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten zu Grunde; sodann aber ist seine Auffassung der Polarisation grundverschieden von der hier vertretenen.

## Bemerkung zu einem Versuche des Herrn Hertz.

Von

**L. Sohncke.**

In seiner Abhandlung „über den Einfluss des ultravioletten Lichts auf die elektrische Entladung" bemerkt Herr Hertz,[3]) dass die von einem elektrischen Funken ausgehende Wirkung, welche in der Beförderung des Zustandekommens eines anderen elektrischen Funkens besteht, von einer konzentrierten Kochsalzlösung stärker absorbiert wird als von krystallisiertem Steinsalz, während doch Wasser die Wirkung merklich ungeschwächt hindurchlässt. Er fügt hinzu: „Dies Resultat erscheint zu auffällig, um nicht einer Bestätigung zu bedürfen."

Ich möchte nur darauf hinweisen, dass dies Resultat alsdann nichts auffälliges darbietet, wenn man die Beschaffenheit einer Lösung so auffasst, wie es zuerst Clausius gethan hat. Nach dieser Vorstellung enthält eine konzentrierte Lösung von Chlornatrium in Wasser ausser den genannten zwei Arten von Molekeln ($NaCl$ und $H_2O$) auch noch dissociierte, sowie anders wieder vereinigte Molekeln, nämlich u. a. auch $ClH$ und $NaHO$. In Bezug auf $ClH$ sagt aber Herr Hertz auf derselben Seite: „Teilweise durchlässig zeigte sich reine Salzsäure" u. s. w. Somit ist für Salzsäure einige Absorption der fraglichen Wirkung konstatiert.

Wenn sich nun Salzsäuremolekeln in jener Lösung befinden, wie es nach obiger Theorie der Fall sein muss, so ist es notwendig, dass die Lösung einige Absorption zeigt, während die zu ihrer Herstellung benutzten Stoffe „Chlornatrium und Wasser" einzeln für sich keine solche Wirkung darbieten.

1) Wied. Ann. 6, 355.
2) Die Lehre von der Elektrizität 1, 251 ff.
3) Wied. Ann. 31, 991 Anmerkung. 1887.

# Die Gleichgewichtszustände zwischen Chlor und Jod.

Von

**W. Stortenbeker.** [1])

(Mit 3 Holzschnitten.)

Die nachstehende Untersuchung hat den Zweck, die verschiedenen Systeme, welche aus Chlor und Jod gebildet werden können, zu studieren. Die Arbeiten des Herrn Bakhuis Roozeboom über das Gleichgewicht von aus zwei Körpern zusammengesetzten Systemen, haben mich darauf geführt, eine ähnliche Untersuchung über die Chlorjodverbindungen anzustellen. Dabei hegte ich die Hoffnung, einige noch unaufgeklärte oder sich widersprechende Angaben über diese Körper berichtigen zu können.

## I. Die Chlorjodverbindungen im festen Zustande.

Bis jetzt kannte man zwei kristallisierte Körper, welche aus diesen beiden Elementen bestehen, Jodmonochlorid und Jodtrichlorid. Beide entstehen unmittelbar unter bedeutender Wärmeentwickelung, wie das von Thomsen thermochemisch verfolgt worden ist. Obwohl die Existenz noch höherer Verbindungen von den älteren Forschern oftmals vermutet worden ist, meist aus theoretischen Gründen, so ist doch keiner unter ihnen im stande gewesen, einen solchen Körper darzustellen; fast sicher glaube ich behaupten zu können, dass er auch nicht besteht. Auf der anderen Seite habe ich die Zahl der krystallisierten Verbindungen um eine vermehren können, indem das Monochlorid in zwei allotropen Formen existiert; die neuere habe ich durch die Bezeichnung $JCl\beta$ von der älteren $JCl\alpha$ unterschieden.

Für die Schmelzpunkte dieser beiden Modifikationen fand ich: $JCl\alpha$ 27·2°, $JCl\beta$ 13·9°. Daraus lässt sich schon folgern, dass $JCl\alpha$ die beständigere Form ist. [2]) Eine schnelle oder starke Abkühlung bringt immer die $\alpha$-Krystalle hervor, welche sich zu langen, rubinroten Nadeln ausbilden, und sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnen.

---

[1]) Nach der ausführlichen Abhandlung (Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**. 1888) vom Verfasser bearbeitet.

[2]) Siehe u. a. Lothar Meyer. Die modernen Theorien der Chemie. Dritte Auflage. S. 402.

Die β-Form dagegen ist mehr braunrot und sieht aus wie die bekannten rhombischen Tafeln von reinem Jod; sie entsteht, wenn das flüssige Monochlorid zwischen + 5° und — 10° erstarrt. Dies gelingt, indem man langsam abkühlen lässt in einem Bade von — 10°, oder einen kalten Wintertag dazu benutzt. Es scheint, dass $JCl\alpha$ immer die stabile, $JCl\beta$ immer die labile Form darstellt.

Der Übergang von der labilen zur stabilen Modifikation kann geschehen durch:

1) Temperaturerniedrigung unter — 10°;

2) Temperaturerhöhung; bei höheren Wärmegraden sind die β-Krystalle unbeständiger als bei 0°;

3) Berührung mit einem α-Krystall.

Bei der Umsetzung der Krystalle β in α steigt die Temperatur der festen Masse um einige Grade (ungefähr 7°), die der halbgeschmolzenen natürlich von 13·9° bis 27·2°.

Oftmals ist es recht schwierig, eine gegebene Flüssigkeit zu β-Krystallen erstarren zu lassen, weil dieselbe nicht geschmolzen bleibt, sondern in $JCl\alpha$ übergeht; es scheint dies von Staubteilchen herzurühren, welche der Überschmelzung entgegenwirken.

Vom Übergange des Monochlorids in das Trichlorid wird weiter unten noch die Rede sein; die folgenden Angaben mögen hier genügen. $JCl_3$ entsteht immer, selbst bei niedriger Temperatur (— 35°) aus $JCl$ und Chlor im Überschuss. Es schmilzt in geschlossenen Apparaten, also unter dem Drucke des eigenen gesättigten Dampfes, bei 101° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche bei Abkühlung zu Krystallen derselben Farbe erstarrt. Wird es erhitzt, so verflüchtigt es sich sehr leicht und liefert ein orangegelbes Sublimat, so dass es eine offene Frage bleibt, ob auch hier nicht ein Fall von Dimorphismus vorliegt.

## II. Die Chlorjodverbindungen im flüssigen Zustande.

Wenn Chlor über Jod geleitet wird, verflüssigt sich die Masse nach einiger Zeit und enthält die beiden Elemente in wechselnden Mengen. Diese Flüssigkeiten, aus Chlor und Jod zusammengesetzt, können in Anlehnung an Bakhuis Roozeboom durch die Formel $J \approx Cl_x$ ausgedrückt werden. Es hat sich gezeigt, dass jeder Wert von $x$ einem möglichen Fall entspricht, oder mit anderen Worten: dass zwischen geschmolzenem Jod und flüssigem Chlor eine kontinuierliche Reihe von Flüssigkeiten im stabilen Gleichgewichte bestehen kann, wenn nur die Temperatur ein bestimmtes Maximum überschreitet. Unter diesem Maximum ändert sich

die Zusammensetzung der betreffenden Flüssigkeit, indem dieselbe Krystalle von Jod, $JCl\alpha$, $JCl\beta$ oder von $JCl_3$ ausscheidet.

Bei näherer Untersuchung hat sich folgendes gezeigt: Reines Jod schmilzt bei 114·15° nach den Bestimmungen von Ramsay.[1]) Wählen wir also eine Flüssigkeit, welche viel Jod und wenig Chlor enthält, z. B.: $J \approx Cl_{0\cdot 1}$, so wird dieselbe zwar bei höherer Temperatur bestehen, aber wie der Versuch lehrt, schon bei 100° Jod im festen Zustande sich abscheiden können. Infolgedessen wird ihr Gehalt an Chlor steigen. Je mehr sie aber vom reinen flüssigen Jod sich entfernt, desto niedriger wird die Temperatur, bei welcher sie zu erstarren anfängt; es werden also dieselben Erscheinungen auftreten, welche als Schmelzpunktserniedrigungen oftmals beschrieben sind. Die Zahlen auf Tabelle B. I. (am Ende dieser Abhandlung) geben die Temperaturen und die damit korrespondierenden Werte von $x$ an, für Flüssigkeiten, welche bei der betreffenden Temperatur neben festem Jod bestehen können oder anfangen, Jod abzuscheiden. Der Wert von $x$ für 5° entspricht, wie sich später zeigen wird, einem labilen Gleichgewichtszustande.

Das Jodmonochlorid $JCl\alpha$ verhält sich dem Jod ähnlich: d. h. es kann unter seinem Schmelzpunkte bei verschiedenen Temperaturen mit verschieden zusammengesetzten Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein.

Während aber neben dem Jod bei einer bestimmten Temperatur nur eine Flüssigkeit bestehen kann, giebt es deren zwei für $JCl\alpha$, von denen die eine weniger, die andere mehr Chlor enthält, als $JCl$ selbst. Die für $x$ und $t$ gefundenen Zahlenwerte kommen auf Tab. B. II. vor, und sind vorgestellt durch die Kurve II auf Fig. 1. Die Kurve I repräsentiert die Werte von $x$ für die Flüssigkeiten neben Jod.

Gesetzt man kühle eine Flüssigkeit $J \approx Clx$ ($x < 1$) ab, z. B. $J \approx Cl_{0\cdot 84}$, dann wird sie, wie aus der Kurve II ersichtlich, erst bei 20° $JCl\alpha$ absetzen. Je mehr man abkühlt, desto mehr Krystalle von Monochlorid werden sich bilden, während der Jodgehalt des flüssigen Teiles zunimmt. Man kann jedoch eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, denn bei 7·9° (für $J \approx Cl_{0\cdot 66}$) schneidet die Kurve II die Kurve I, d. h. die Flüssigkeit hat eine solche Zusammensetzung, dass sie auch festes Jod absetzen kann. Eine derartige Flüssigkeit wird also bei Wärmeverlust, während die Temperatur konstant bleibt, erstarren, indem sie abwechselnd Mengen der beiden festen Körper absetzt, so dass die Zusammensetzung des flüssigen Teiles fortwährend $J \approx Cl_{0\cdot 66}$ bleibt; zum Schluss bleibt nur festes Jod und $JCl\alpha$ übrig. Die genannte Temperatur entspricht also

[1]) Ch. Soc. Trans. 1886, S. 458.

in vielen Hinsichten einem wirklichen Schmelzpunkte und kann wie jener bestimmt werden.

Für $x > 1$ wiederholen sich diese Erscheinungen mit dem Unterschiede, dass hier statt Jod $JCl_3$ auftritt und die Temperaturerniedrigung nicht so gross ist. Der konstante Punkt liegt bei 22·7° und entspricht der Zusammensetzung $J \approx Cl_{1 \cdot 19}$.

Bis jetzt haben wir $JCl\beta$ ausser Acht gelassen. Die beschriebenen Erscheinungen wiederholen sich bei diesem Körper völlig, nur sind es hier immer labile Zustände.

Die $\beta$-Krystalle scheinen in Gegenwart von freiem Jod beständiger zu sein, als im reinen Zustande; neben $JCl_3$ können sie nur mit vieler Mühe bereitet und niemals lange erhalten werden. Darum habe ich bei Überschuss von Chlor die nötigen Bestimmungen nicht machen können, und diesen Teil der Kurve in der Fig. punktiert. Ich bin aber überzeugt, dass auch hier eine vollkommene Analogie mit dem $JCl\alpha$ stattfindet, weil die Kurven der beiden Modifikationen (II und IV Fig. 1) übrigens ganz parallel laufen. Für $JCl\beta$ kommen die Werte auf Tabelle B. III. vor.

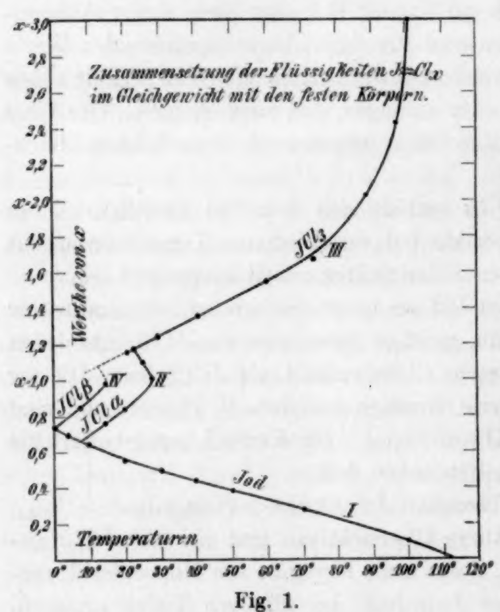


Fig. 1.

Im grossen Ganzen verhält sich das Trichlorid dem Monochlorid analog. Unter seinem Schmelzpunkte (101°) kann es mit zwei verschiedenen Lösungen $J \approx Clx$ ($x > 3$ und $x < 3$) im Gleichgewicht sein. Die Kurve III enthält einen Teil der für das Trichlorid gefundenen Werte, nämlich diejenigen für welche $x < 3$. Bei 22·7°, dem Schneidepunkte der Kurven II und III, erstarrt jede Lösung, für welche $x < 3$ zu einem Gemisch von $JCl_3$ und $JCl\alpha$ wird.

Von dieser Temperatur an bis 101° wächst der Chlorgehalt der Flüssigkeit fortwährend, bis er bei 101° genau $J \approx Cl_3$ wird. Diese letzte Temperatur ist also der Schmelzpunkt des Trichlorids (siehe die Werte von $x$ für die Kurve III in Tabelle B. VI). Der Schmelzpunkt ist jedoch nur bei hohem Druck zu erreichen.

Bei 63·7° besitzt das System: $JCl_3 + J \approx Cl_x$ + Dampf: die Spannung einer Atmosphäre. Versucht man also, reines $JCl_3$ in einer Chloratmosphäre von 760 mm Druck zu schmelzen, so tritt unter 63·7° keine Zersetzung ein; aber über diese Temperatur hinaus entsteht ein Verlust an Chlor, und zuletzt bleibt eine Flüssigkeit $J \approx Cl_{1\cdot59}$ zurück.

Beim Erhitzen im verschlossenen Gefässe über 63·7° zersetzt sich das feste $JCl_3$ ebenso in steigendem Maasse mit der Temperatur. Es hängt von der Menge des Trichlorids, sowie vom Dampfraume ab, bei welcher Temperatur die letzte Spur des festen Körpers verschwunden sein wird; die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit ergiebt sich aus der Gleichgewichtskurve.

Der wahre Schmelzpunkt von $JCl_3$ kann nur unter besonderen Umständen erhalten werden, nämlich wenn eine genügend grosse Menge des reinen Körpers in einer Chloratmosphäre von geeigneter Spannung erhitzt wird. Ich habe versucht, es mit grosser Annäherung zu erreichen und fand für diesen Punkt 101°.

Wenn man fortfährt, das $JCl_3$ mit mehr Chlor zusammen zu bringen, so wird (wie bereits angegeben ist) der Schmelzpunkt aufs neue erniedrigt; das Trichlorid löst sich im flüssigen Chlor in einem mit der Temperatur sehr stark ansteigendem Verhältnis. Nie habe ich zwei nicht mischbare Schichten wahrgenommen, und ebensowenig irgend welche Unterbrechung im Löslichkeitsverhältnis. Der Gehalt der Flüssigkeit an Jod nimmt von 101° bis 70° stark, dann sehr langsam ab, so dass er vielleicht nicht eher Null wird, als nahe am Erstarrungspunkt des Chlors, wobei die resultierende Flüssigkeit zu einem Gemisch von Chlor (fest) und einer kleinen Menge $JCl_3$ erstarren kann.

Der Gehalt der Flüssigkeiten mit mehr Chlor ist in Tabelle B. VI. in Prozenten angegeben.[1])

### III. Die Chlorjodverbindungen im gasförmigen Zustande. Zusammensetzung und Dichte der Dämpfe.

Dampfdichtebestimmungen habe ich nicht gemacht, weil von Hannay[2]) eine solche für $JCl$, von Melikoff[3]) für $JCl_3$ vorliegt. Hannay findet die normale Dampfdichte, wodurch bekannterweise nicht entschieden wird, ob Dissociation in Chlor und Jod stattgefunden hat, denn:

[1]) Die Darstellung dieser Konzentrationen nach der Formel $J \approx Cl_x$ wird unthunlich, weil $x$ für die niedrigen Temperaturen sehr grosse Werte erlangt. Darum sind in Tabelle B. VI. Prozente angeführt.

[2]) J. Chem. Soc. **26**, 815.

[3]) Ber. **8**, 490.

$2JCl = J_2 + Cl_2$. Die Zahl der Moleküle bleibt sich also gleich. Melikoff dagegen behauptet, das Jodtrichlorid sei vollkommen dissociiert, was auch mit dem Folgenden in bester Übereinstimmung ist.

Um die Zusammensetzung der Dämpfe zu untersuchen, habe ich verschiedene Flüssigkeiten einige Zeit auf konstanter Temperatur gehalten, und nachher in einem dazu geeigneten Apparate die durch sie gelieferten Dämpfe ausgesaugt und aufgefangen. Die Menge der Flüssigkeit war gross genug, dass ihre Zusammensetzung ungeachtet der Verdampfung eines Teiles als konstant zu betrachten war. Auf diese Weise fand ich die Zahlen von Tabelle D.

Der Chlorgehalt des Dampfes steigt nur langsam mit der Temperatur. Die Dämpfe von $J \approx Cl$ sind nur wenig von den Dämpfen der Flüssigkeit verschieden ($J \approx Cl_{1\cdot04}$ bis $J \approx Cl_{1\cdot09}$ von 30° bis 80°). Wenn der Chlorgehalt der Flüssigkeit abnimmt, sinkt derselbe bei dem Dampfe nicht bedeutend ($J \approx Cl_{0\cdot68}$ giebt: $J$ Dampf + $Cl_{0\cdot92}$ Dampf); steigt dagegen der Chlorgehalt in der Flüssigkeit, so nimmt derjenige des Dampfes stark zu ($J \approx Cl_{1\cdot59}$ giebt bei 64° $J$ Dampf + $Cl_{7\cdot8}$ Dampf). Weiter kann hieraus mit einiger Sicherheit geschlossen werden, dass der Dampf vom Jodmonochlorid nur wenig dissociiert ist, während der vom Trichlorid wahrscheinlich aus wenig $JCl$ mit grossem Überschuss von Chlor besteht.

## IV. Die Dampfspannungen.

Um die Dampfspannungen von verschiedenen aus Jod und Chlor gebildeten Systemen zu bestimmen, habe ich zwischen dem Chlor und Jod enthaltenden Apparat und dem Quecksilbermanometer ein $U$-Röhrchen mit Schwefelsäure eingeschaltet (um der Zersetzung des Dampfes durch das Quecksilber vorzubeugen).

Die erhaltenen Resultate sind:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| für Jod (fest) + $J \approx Clx$ + Dampf: | zusammengestellt | auf | Tab. | B. I. |
| „ $JCl$ (fest) + $J \approx Clx$ + Dampf: | „ | „ | „ | B. II. |
| „ $JCl_3$ (fest) + $J \approx Clx$ + Dampf: | „ | „ | „ | B. VI. |

Die Spannung des ersten Systems bei 114·3° beträgt 91 mm; sie ist der Dampfdruck des Jods bei seinem Schmelzpunkte und von Ramsay und Young[1]) bestimmt. Die Dampfspannung des schmelzenden Monochlorids (27·2°) beträgt 39 mm; die des schmelzenden Trichlorids (101°) ungefähr 16 Atmosphären. Die Spannungen sind graphisch dargestellt in Figur 2, die für das erste und dritte System jedoch nur für die niedrigen Temperaturen.

[1]) J. Ch. Soc. 1886, 458.

Die Spannungen des ersten Systems (die letzte ausgenommen) sind mit einer Substanz von 0·35 At. $Cl$ auf 1 At. $J$ erhalten. Es befand sich also in der Flüssigkeit eine Menge festen Jods, welche bei Erhöhung der Temperatur abnahm, und bei $\pm$ 60° verschwand (der Schmelzpunkt). Wäre ich an diesem Punkte vorübergegangen, so hätte sich das Gleichgewicht zwischen $J \approx Cl_{0\cdot35}$ und Dampf eingestellt. Hätte ich jedoch den Versuch fortgesetzt, indem ich Jod zugesetzt hätte, je nachdem die Temperatur stieg (um eine Menge festen Jods zu behalten), so hätte ich schliesslich den von Ramsay und Young bestimmten Schmelzpunkt von 114·3° erreichen müssen. Die in der Fig. 2 gezeichnete Kurve würde dann bei etwa 100° ein Maximum der Spannung anzeigen. Es scheint dies dem Übergangspunkte zwischen den Zweigen II und III der allgemeinen Gleichgewichtskurve[1]) des Herrn Bakhuis Roozeboom zu entsprechen; in diesem Punkte ist $\frac{dp}{dt} = 0$, und wäre $Q = 0$. Die Spannungen des zweiten Systems sind in mehreren Reihen mit wechselnden Mengen von Chlor und Jod bestimmt. Ausserdem wurden bei jeder Versuchsmenge die Spannungen bestimmt, nachdem alles $JCl$ durch Temperaturerhöhung verschwunden war. Die Kurven für Flüssigkeiten von konstanter Zusammensetzung sind ebenfalls in Fig. 2 angegeben. Ihre Werte sind in Tabelle C. I. zusammengestellt.[2])

Fig. 2.

Die Kurven, welche sich für das zweite System ergeben, entsprechen den Zweigen I und II der allgemeinen Gleichgewichtskurve.

Die Spannungen des dritten Systems sind auch in verschiedenen Reihen bestimmt, weil es nötig war, mit wachsendem Chlorgehalt zu arbeiten, nachdem ich zu höheren Temperaturen überging. Die Bestimmungen über

[1]) Diese Zeitschrift **2**, 465. 1888.

[2]) Es ergab sich dabei, dass das flüssige $JCl$ bei 94·7° die Spannung einer Atmosphäre hat.

$65^0$ sind mittelst eines besonderen Apparates ausgeführt, der mit einer Cailletetpumpe verbunden war.

Nach Abkühlung der Systeme II und III resp. unterhalb $7 \cdot 9^0$ und $22 \cdot 7^0$ wurden noch die Spannungen bestimmt für:

Jod (fest) + $JCl$ (fest) + Dampf (s. Tabelle B. IV).

und für

$JCl$ (fest) + $JCl_3$ (fest) + Dampf (s. Tabelle B. V).

Für alle Systeme welche $JCl\beta$ enthalten, sind die Differenzen zu klein, um auf diese Weise bestimmt zu werden. Andere Methoden, auf dem Prinzip von Bremer und Frowein beruhend,[1]) habe ich versucht; jedoch damit keine zuverlässigen Resultate erhalten, weil die Chlorjodverbindungen fast alle manometrisch brauchbare Flüssigkeiten zersetzen.

Auch die Spannungen des Systems $JCl_3 + J \approx Cl_{3+x}$ + Dampf fehlen bis jetzt noch. Es lässt sich jedoch erwarten, dass sie bei steigendem Chlorgehalt und bei sinkender Temperatur erst ansteigen werden, um nachher ein Maximum zu erreichen und sich bei weiterer Temperaturerniedrigung den Spannungen des flüssigen Chlors zu nähern, weil die Löslichkeit des $JCl_3$ im flüssigen Chlor unter $30^0$ bereits sehr gering ist. Also werden sie die Zweige II und III der Gleichgewichtskurve $JCl_3$ + Flüssigkeit + Dampf bilden (siehe die schematische Figur 3).

## V. Übersicht.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich folgendes für die verschiedenen Systeme, welche aus Chlor und Jod gebildet werden können. Die beiden Elemente sind flüssig über $-102^0$[2]) und $114 \cdot 3^0$. Jedes Gemisch von Chlor und Jod ist möglich (existenzfähig) über einer bestimmten Temperatur, welche mit der relativen Menge dieser Substanzen sich ändert.

In der schematischen Figur 3 sei $AB$ die Spannkraftskurve des geschmolzenen Jods, $KH$ die des flüssigen Chlors. Zwischen diesen beiden liegen die Kurven für alle flüssigen Mischungen von $J$ und $Cl$ in allen Verhältnissen. In der Figur sind einige gezeichnet, nämlich für $J \approx Cl_3$, $J \approx Cl_{1 \cdot 19}$, $J \approx Cl$, $J \approx Cl_{0 \cdot 66}$. Man muss sich das ganze Feld damit bedeckt denken. Kühlen wir eine dieser verschiedenen Flüssigkeiten ab, so zeigt sich folgendes. Wenn ihre Zusammensetzung zwischen $J$ und $J \approx Cl_{0 \cdot 66}$ liegt, durchläuft die Spannung eine der Kurven zwischen $AB$ und $PC$, bis sie $BC$ schneidet, wo festes Jod mit der betreffenden Flüssigkeit im Gleichgewicht sein kann. Dabei wird das System: $J + J \approx Clx$

[1]) Diese Zeitschrift **1**, 5. 1887.

[2]) Olzewski, Monatsh. f. Chem. **5**, 127.

+ Dampf: erhalten, bei weiterer Abkühlung durchläuft man die Kurve $BC$, während die Quantität des festen Jods zunimmt. Im Punkt $C$ erreicht

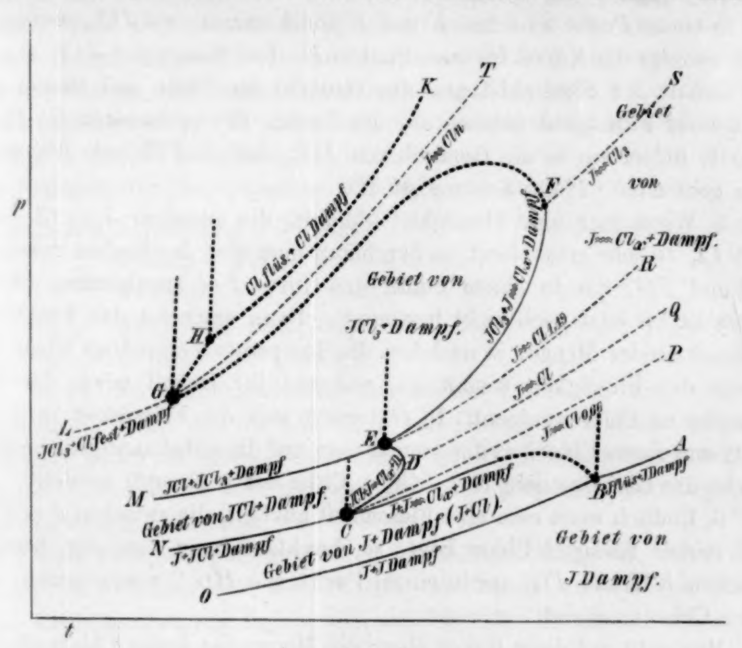



Fig. 3.

die Flüssigkeit die Zusammensetzung $J \approx Cl_{0\cdot66}$ und wird zu einem festen Gemisch von Jod und $JCl\alpha$. Durch fortgesetzte Abkühlung geht man auf die Kurve $CN$ über, die das Gleichgewicht von $JCl + J +$ Dampf vorstellt.

2. Liegt die Zusammensetzung der Flüssigkeit zwischen $J \approx Cl$ und $J \approx Cl_{0\cdot66}$, und wird diese abgekühlt, so folgt die Spannung einer der Kurven zwischen $QD$ und $PC$, um in einem Punkt der Kurve $DC$ anzukommen, wo $JCl\alpha$ erscheint; nachher folgt man dieser Kurve, während die Menge des $JCl$ zu- und die der Flüssigkeit und ihr Gehalt an Chlor abnimmt, bis zum Punkt $C$. Man geht dann auf die Kurve $CN$ über.

3. Kühlt man eine Flüssigkeit ab, deren Zusammensetzung zwischen $J \approx Cl$ und $J \approx Cl_{1\cdot19}$ liegt, so durchläuft man eine der Kurven zwischen $QD$ und $RE$ bis zum Schneidepunkt mit $DE$. Dann erscheint $JCl$; man verfolgt die Kurve $DE$ bis zum Punkte $E$, während der Chlorgehalt der Flüssigkeit sowie die Menge des $JCl$ zu-, die Menge der Flüssigkeit abnimmt. Im Punkte $E$ verteilt sich die Flüssigkeit in $JCl$ (fest) + $JCl_3$ (fest). Bei weiterer Abkühlung durchläuft man die Kurve $EM$, die das Gleichgewicht des Systems: $JCl + JCl_3 +$ Dampf: vorstellt.

4. Kühlt man eine Flüssigkeit ab, die zwischen $J \approx Cl_{1 \cdot 19}$ und $J \approx Cl_3$ liegt, so durchläuft man eine der Kurven zwischen *SF* und *RE*, um in einem Punkt zwischen *F* und *E* anzukommen, wo $JCl_3$ erscheint. Man verfolgt die Kurve bis zum Punkte *E*. Die Menge des $JCl_3$ steigt, der Gehalt der Flüssigkeit und des Dampfes an Chlor und ebenso die Menge der Flüssigkeit nehmen ab. Im Punkte *E* verschwindet die Flüssigkeit, indem sie in ein Gemisch von $JCl_3$ (fest) + $JCl$ (fest) übergeht. Man geht dann auf die Kurve *EM* über.

5. Wenn man eine Flüssigkeit abkühlt, die zwischen $J \approx Cl_3$ und $J \approx Cl_n$ (*n* sehr gross) liegt, so durchläuft man eine der Kurven zwischen *SF* und *TG*, um in einem Punkt der Kurve *FG* anzukommen (diese Kurve ist bis jetzt noch nicht bestimmt). Dann erscheint das Trichlorid in zunehmender Menge, je nachdem die Temperatur erniedrigt wird; die Menge der Flüssigkeit nimmt ab, während ihr Gehalt sowie der des Dampfes an Chlor zunimmt. In *G* verteilt sich die Flüssigkeit in $JCl_3$ (fest) und festes Chlor; weiter kommt man auf die unbekannte Kurve *GL*, welche das Gleichgewicht für: $JCl_3$ + Chlor fest + Dampf: vorstellt.

6. Endlich wenn man eine Flüssigkeit abkühlt, die zwischen $J \approx Cl\,n$ und reinem flüssigen Chlor liegt, so durchläuft man eine der Kurven zwischen *KH* und *TG*, um in einem Punkt von *HG* [1]) anzukommen, wo festes Chlor erscheint.

Man geht auf diese Kurve über; die Menge des festen Chlors nimmt zu, die Menge der Flüssigkeit und ihr Gehalt an Chlor, sowie der Gehalt des Dampfes an Chlor, nehmen ab. In *G* wird der Rest der Flüssigkeit zu einem Gemisch von $Cl$ (fest) + $JCl_3$ (fest) und man geht auf die Kurve *GL* über.

Diese Übersicht ist insofern unvollständig, als darin bei gänzlichem Kenntnismangel der Spannungskurven des $JCl\beta$ von Systemen, in welchen dieser Körper auftritt, gar keine Angabe gemacht ist. Die in der Figur gezogenen Kurven teilen die ganze Ebene in vier Gebiete, oder mit anderen Worten: die möglichen Gleichgewichte zwischen Chlorjodverbindungen in verschiedenen Phasen ($JCl\beta$ ausgenommen) können wie folgt unterschieden werden.

I. Das Gebiet von Flüssigkeit und Dampf in dem durch *KH*, *HG*, *GFE*, *EDC*, *CB* und *BA* begrenztem Felde.

II. Das Gebiet von $JCl_3$ und Dampf zwischen *LG*, *GFE* und *EM*.

III. Das Gebiet von $JCl$ und Dampf zwischen *ME*, *EDC* und *CN*.

---

[1]) Diese Kurve wird nur sehr klein sein, weil die Zusammensetzung der Flüssigkeit in *G* nur wenig von reinem Chlor verschieden sein wird.

IV. Das Gebiet von Jod und Dampf zwischen *NC*, *CB* und *BO*. *BO* ist die Sublimationskurve des Jods, von Prof. **Ramsay** bestimmt. Ausser diesen Gebieten für die Systeme von zwei Phasen, wovon die eine immer Dampf ist, würde man noch andere Gebiete für Systeme von zwei Phasen, flüssige oder feste, betrachten können. Ich habe sie in der Figur nicht angedeutet: 1. weil diese dadurch zu kompliziert geworden wäre, 2. weil es für die Andeutung der Grenze dieser Gebiete noch nötig wäre, die Richtung der fünf folgenden Gleichgewichtskurven zu kennen.[1])

| | | |
|---|---|---|
| Zwischen | $J$ (fest) und $J$ (flüssig), | welche anfängt in $B$ |
| „ | $J$ (fest) $+ JCl + J \approx Clx$, | „ „ „ $C$ |
| „ | $JCl$ (fest) $+ JCl_3$ (fest) $+ J \approx Clx$, | „ „ „ $E$ |
| „ | $JCl_3$ (fest) $+ Cl$ (fest) $+ J \approx Clx$, | „ „ „ $G$ |
| „ | $Cl$ (fest) $+ Cl$ (flüssig), | „ „ „ $H$. |

Unter den Schneidepunkten entsprechen $H$ und $B$ den dreifachen Punkten für Chlor und für Jod. $C$, $E$ und $G$ sind die vierfachen Punkte, wie Herr **Bakhuis Roozeboom** sie in seinen Untersuchungen bezeichnet hat;[2]) es sind die Übergangspunkte, oder untere Temperaturgrenzen für den flüssigen Zustand.

Diese Übergangspunkte gehören zur selbigen Kategorie, indem darin zusammen bestehen: zwei feste Phasen, eine flüssige und eine gasförmige. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

| Vierfache Punkte | Feste Körper | | Flüssigkeit | Dampf | $t^0$ | $p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C$ | $J_2$ | $JCl\alpha$ | $J \approx Cl_{0\cdot66}$ | $J + Cl_{0\cdot9}$ | 7·9° | 11 mm |
| $E$ | $JCl\alpha$ | $JCl_3$ | $J \approx Cl_{1\cdot19}$ | $J + Cl_{1\cdot7}$ | 22·7° | 42 „ |
| $G$ | $JCl_3$ | $Cl_2$ | $J \approx Cl_n$ | $J + Cl_m$ | ± −102° | < 1 Atm. |

Die Übergänge in diesen Punkten sind von derselben Art: die zwei festen Körper geben bei Wärmezufuhr eine Flüssigkeit von intermediärer Zusammensetzung, und die Schmelzung findet unter Ausdehnung statt. Die Umsetzung in diesen Punkten wird durch die Formel ausgedrückt:

$$\text{Fest}_{,} + \text{Fest}_{,,} + \text{Gas} \rightleftarrows \text{Flüssig}.$$

In Übereinstimmung mit Herrn **Bakhuis Roozebooms** Betrach-

[1]) Eine kleine Strecke dieser Kurven ist in der Figur gezeichnet, um die Richtungen anzudeuten. Diese Richtungen sind ziemlich sicher, weil die Kurven alle Schmelzkurven sind (von einfacher oder komplizierter Schmelzung) und weil die festen Körper grössere Dichten besitzen als die Flüssigkeiten, die durch Schmelzung entstehen; woraus folgt, dass die Werte von $dv$ und also auch von $\frac{dp}{dt}$ positiv sind.

[2]) Diese Zeitschrift **2**, 478. 1888.

tungen sind also diese drei Punkte **Übergangspunkte**, oder untere **Temperaturgrenzen für den flüssigen Zustand.**

## Schlussfolgerungen.

Die obigen Untersuchungen haben gezeigt, dass nur drei Verbindungen von Chlor und Jod möglich sind, d. h. $JCl\alpha$, $JCl\beta$, $JCl_3$.

2. Sie haben Werte für die Zusammensetzung der Flüssigkeiten und Dämpfe geliefert, welche bei verschiedenen Temperaturen mit den festen Körpern im Gleichgewicht sein können.

3. Diese drei Körper können unterhalb ihrer Schmelzpunkte neben Flüssigkeiten bestehen, die sowohl einen Überschuss von Chlor als von Jod enthalten, und welche kontinuierlich mit der Temperatur sich ändern. Der Schmelzpunkt von $JCl_3$ kann nur unter einem Drucke von 16 Atm. beobachtet werden.

4. Jedes flüssige Gemisch von Chlor und Jod ist oberhalb einer bestimmten Temperatur möglich, welche von der relativen Menge dieser Elemente abhängt. Unterhalb dieser Temperatur setzt die Flüssigkeit einen der festen Körper ab: $J_2$, $JCl\alpha$, $JCl\beta$, $JCl_3$, $Cl_2$.

5. Die vollständige Erstarrung kann nur bei drei bestimmten Temperaturen unter geeignetem Druck stattfinden, wenn die Flüssigkeit sich in ein Gemisch der folgenden festen Körper verteilt:

$$J_2 + JCl, \quad JCl + JCl_3, \quad JCl_3 + Cl_2.$$

Diese Temperaturen sind diejenigen der Quadrupelpunkte.

6. Das Studium der Dämpfe macht die Existenz von gasförmigen $JCl$-Molekülen wahrscheinlich, die selbst bei 80° nur in geringem Masse dissociiert sind, während die $JCl_3$-Moleküle sich vollständig dissociieren, wenn sie gasförmig werden.

Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tafeln zusammengestellt.

Die fetten Zahlen zeigen die Punkte an, wo die Kurven sich schneiden und wo sie ihre Richtung ändern.

### A. Gleichgewicht zwischen vier Phasen. Quadrupelpunkte.

| $t$ | $p$ | Anwesende Phasen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Fest | Flüssig | Dampf |
| **7·9°** | 11 mm | $J_2$, $JCl\alpha$ | $J \approx Cl_{0\cdot66}$ | $J + Cl_{0\cdot92}$ |
| **22·7°** | 42 „ | $JCl\alpha$, $JCl_3$ | $J \approx Cl_{1\cdot19}$ | $J + Cl_{1\cdot75}$ |
| **— 102°** | $<$ 1 Atm. | $JCl_3$, $Cl_2$ | $J \approx Cl_n$ | $J + Cl_m$ |

## B. Gleichgewichte zwischen drei Phasen.

I.

$J_2$, $J \approx Cl_x$, $J + Cl_y$ (Dampf).

| t | p | x |
|---|---|---|
| | mm | |
| 5° | | 0·69 |
| **7·9°** | **11** | **0·66** |
| 10° | — | 0·65 |
| 20° | 15 | 0·54 |
| 25° | 20 | — |
| 30° | 25 | 0·49 |
| 40° | 43 | 0·45 |
| 50° | 63 | 0·40 |
| 70° | — | 0·28 |
| 100° | — | 0·10 |
| **114·3°** | **91** | **0** Schmelzpunkt |

II.

$JCl_a$, $J \approx Cl_x$, $J + Cl_y$ (Dampf).

| t | p | x | y |
|---|---|---|---|
| | mm | | |
| **7·9°** | **11** | **0·66** | **±0·92** |
| 10° | 12 | 0·69 | — |
| 13·5° | 13·5 | — | — |
| 15° | 16 | 0·76 | ±0·93 |
| 20° | 22 | 0·84 | — |
| 22·5° | 24·5 | — | — |
| **27·2°** | **39** | **1·00** | **1·04** Schmelzpunkt |
| 26° | 41 | — | — |
| 25° | 41·5 | 1·11 | ±1·45 |
| **22·7°** | **42** | **1·19** | **±1·75** |

III.

$JCl_3$, $J \approx Cl_x$, $J+Cl_y$ (Dampf).

| t | x |
|---|---|
| **0·9°** | **0·72** |
| 7·0° | 0·84 |
| **13·9°** | **1·00** Schmelzpunkt |
| **12·0°** | **1·10** |

IV.

$J_2$, $JCla$, $J+Cl_y$ (Dampf).

| t | p |
|---|---|
| | mm |
| 5° | 9 |
| **7·9°** | **11** |

V.

$JCla$, $JCl_3$, $J+Cl_y$ (Dampf).

| t | p |
|---|---|
| | mm |
| 9·7° | 16 |
| 15·0° | 24 |
| 19·0° | 32 |
| 20·0° | 36 |
| **22·7°** | **42** |

VI.

$JCl_3$, $J \approx Cl_x$, $J + Cl_y$ (Dampf).

| t | p | x | y | t | % Chlor in der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| | mm | | | | |
| 20° | — | 1·17 | — | 101° | 45·64 = $JCl_3$ |
| **22·7°** | **42** | **1·19** | **±1·75** | 94° | 76·4 |
| 25° | 49·5 | — | — | 75° | 92·7 |
| 30° | 72 | 1·26 | 2·36 | 60·5° | 96·5 |
| 40° | 147 | 1·37 | ±4·20 | 42·5° | 98·4 |
| 50° | 296 | — | — | 30° | 99·6 |
| 60° | 571 | 1·55 | ±7·00 | **+ −102°** | **100·0** |
| 64·1° | 773 | — | — | | |
| 70·1° | 1183 | — | — | | |
| 73·6° | — | 1·66 | ±8·7 | | |
| 78·7° | 2284 | — | — | | |
| 85·3° | 3549 | — | — | | |
| 89° | — | 2·02 | — | | |
| 90·4° | 5190 | — | — | | |
| 95·4° | 8137 | — | — | | |
| 96° | — | 2·43 | — | | |
| 100·5° | 11707 | — | — | | |
| **101°** | **16 Atm.** | **3·00** | — | | |

## C. Gleichgewicht zwischen zwei Phasen.

I.

$J \sim Cl_x$ + Dampf.

| | 10° | 20° | 25° | 27·5° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80·3° | 90·4° | 96·6° | Zusammensetzung der Flüssigkeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck in mm | 14 | 22·5 | 31 | — | 40 | — | — | — | — | — | — | — | $J \sim Cl_{0\cdot90}$ |
| | — | 24 | — | 36·5 | 42·5 | — | — | — | — | — | — | — | $J \sim Cl_{0\cdot99}$ |
| | 13 | 25 | — | — | 45 | 72 | 119 | 191 | 299 | 454 | 660 | 808 | $J \sim Cl_{1\cdot01}$ |
| | — | — | 43·5 | 51 | — | — | — | — | — | — | — | — | $J \sim Cl_{1\cdot15}$ |

## D. Korrespondierende Zusammensetzungen von Flüssigkeiten und Dämpfen.

$J \sim Cl_x$, $J + Cl_y$ (Dampf).

| $x$ | $y$ | | |
|---|---|---|---|
| | 30° | 64° | 80° |
| 0·678 | 0·923 | | |
| 0·765 | 0·931 | | |
| 0·957 | 0·971 | | |
| 1·000 | 1·043 | | 1·089 |
| 1·201 | — | 2·20 | |
| 1·206 | 1·84 | — | |
| 1·260 | 2·36 | — | |
| 1·590 | — | 7·79 | |

## E. Schmelzpunkte.

$JCl\alpha$ . . . . . . 27·2°

$JCl\beta$ . . . . . . 13·9°

$JCl_3$ . . . . . . 101°.

# Über die Wirkung der Fermente.

Von

**G. Tammann**

in Dorpat.

(Mit 4 Holzschnitten.)

Ein Teil der katalytischen Reaktionen wird sowohl durch chemisch wohl definierte Körper, als auch durch Fermente hervorgerufen. So geht die Spaltung vieler Glycoside,[1]) gleichviel ob dieselbe durch Säuren oder durch Emulsin hervorgerufen wird, nach derselben Reaktionsgleichung vor sich. Rohrzucker wird nicht nur durch Säuren, sondern auch durch ein in der Hefe vorhandenes Ferment, Invertin,[2]) invertiert. Ameisensäure zerfällt durch feinverteiltes Iridium oder Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff;[3]) dieselben Reaktionen vermögen in neutraler Lösung gewisse Bakterien[4]) und ein in diesen enthaltenes Ferment zu bewirken.

Es liegt nahe, die Analogie, die zwischen den fermentitativen und katalytischen Reaktionen besteht, auch auf den Verlauf beider Reaktionen zu übertragen. Doch die wenigen bis jetzt bekannten Thatsachen über den Verlauf fermentitativer Reaktionen lassen eine solche Übertragung der Gesetze katalytischer Reaktionen[5]) nicht zu. Zwar giebt Piria[6]) an, dass das Emulsin Salicin vollständig zu zersetzen vermag, doch Liebig und Wöhler[7]) konstatierten, dass dasselbe Ferment Amygdalin nur teilweise spaltet.

Nun kennt man keine unvollständige Reaktion, die nicht zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den reagierenden Stoffen und den Reaktionsprodukten führt. Endet die Fermentwirkung wirklich mit einem Gleichgewichtszustande, so müsste es möglich sein, durch geeignete Kom-

---

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. d. Pharm. und Chem. **22**, 19. 1837. Piria, Ann. d. Pharm. und Chem. **56**, 36. 1845. Tiemann, Berl. Ber. 1875. S. 1127.

[2]) Donath, Berl. Ber. 1875. S. 795. Barth, Berl. Ber. 1878. S. 474.

[3]) St. Claire Deville et Debray, Comptes rendus 1874. S. 1782.

[4]) Popoff, Pflügers Archiv **10**, 113. 1876. Hoppe-Seyler, Pflügers Archiv **12**, 1. 1876.

[5]) Ostwald, Verwandtschaftslehre S. 616 u. ff.

[6]) Piria, l. c.

[7]) Liebig und Wöhler, l. c.

bination der Reaktionsprodukte mit dem Ferment und dem ursprünglich vorhandenen Stoffe eine Wiedervereinigung der Reaktionsprodukte zu erzielen. Gilt unsere Voraussetzung, so wäre es möglich, aus Invertzucker und Invertin Rohrzucker zu bilden.

Die Entscheidung über diesen Punkt und die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Fermentreaktionen sind die Aufgaben, mit denen wir uns im Folgenden beschäftigen werden.

Meine Versuche erstrecken sich nur auf vier Reaktionen: die Wirkungen des Emulsins auf Amygdalin, Salicin und Harnstoff, ferner auf die Inversion des Rohrzuckers unter dem Einfluss von Invertin. Die Versuche können, da die chemische Reinheit von Fermentpräparaten überhaupt fraglich bleibt, nur einen orientierenden, nicht aber einen systematisch erschöpfenden Charakter tragen.

Die Darstellung der Fermente, des Emulsins und Invertins, wurde folgendermassen ausgeführt. Die wässerigen Extrakte von Hefenpulver oder entfetteten Mandeln wurden nach einer Filtration mit Alkohol gefällt, die Niederschläge von der Flüssigkeit getrennt und unter der Luftpumpe getrocknet. Beim Wiederauflösen der getrockneten Fermente blieb stets ein in Wasser unlöslicher Rückstand, von dem die Fermentlösung durch Filtration getrennt wurde.

Zur Bestimmung der zersetzten Amygdalinmengen wurde die Vollhardsche[1]) Methode der Blausäurebestimmung, zur Ermittelung der Quantität des zersetzten Harnstoffs die Titration des gebildeten kohlensauren Ammoniaks und zur Feststellung des gespaltenen Salicins oder Rohrzuckers das polaristrobometrische Verfahren benutzt.

I. Die fermentativen Reaktionen sind unvollständig, führen aber zu keinen Gleichgewichtszuständen.

Es ist bekannt, dass bei der Temperatur 0° die Fermente weniger Substanz als bei Bluttemperatur zu zerlegen vermögen. Ferner ist für viele Fermente ihre Unwirksamkeit beim Siedepunkt des Wassers erwiesen. Zwischen 0° und 100° liegt also eine Temperatur, bei welcher die zersetzte Substanzmenge ein Maximum annimmt. Lässt man bei dieser Temperatur ein Ferment wirken und kühlt einen Teil der Lösung, in der die Reaktion vollendet ist, ab und erwärmt den anderen Teil der Lösung, so wird sich, wenn die Fermentreaktion zu einem Gleichgewicht führt, in beiden Fällen der ursprüngliche Stoff aus seinen Reaktionsprodukten zurückbilden. Befindet sich aber das System nicht im Gleichgewicht, ist also die Reaktion nicht umkehrbar, so dürfen die beschriebenen

[1]) Vollhard, Lieb. Ann. **190**, 47. 1877.

Zustandsänderungen keine chemische Veränderung im System hervorrufen. In der That können, wie folgende Versuche lehren, die Fermentreaktionen nur in einer Richtung vor sich gehen.

Eine Lösung, die in 100 ccm 2·72 g Salicin und 50 mg Emulsin enthielt, drehte vor Beginn der Reaktion die Polarisationsebene des Lichts um + 249′. War der Endzustand der Reaktion bei folgenden Temperaturen erreicht, so betrugen die Drehungswinkel

bei 40° + 122′
20° + 186′
5° + 207′.

Brachte man die Lösungen, die bei 20° und 40° ihren Endzustand erreicht hatten, auf 5°, so blieben ihre Drehungswinkel auch nach 24 Stunden unverändert 120′ und 186′. Erwärmte man dieselben Lösungen auf 40°, so erreichten dieselben fast den Endzustand der Lösung, die nur der Temperatur von 40° ausgesetzt worden war. Das Ferment war also in den Lösungen noch wirkungsfähig, konnte aber eine Umkehr der Reaktion nicht bewirken. Ebenso lässt sich die Nichtumkehrbarkeit der Reaktion zwischen Invertin und Rohrzucker zeigen. Betrug der ursprüngliche Drehungswinkel einer Rohrzuckerlösung, die in 25 ccm 90 mg Invertin enthielt, + 760′, so betrugen die Drehungswinkel einer Lösung, in der die Reaktion bei

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0° | + 25° | + 35° | + 50° | vor sich gegangen war, |
| + 300′ | — 60′ | — 94′ | — 20′. | |

Kühlt man die Lösungen auf 0° ab, so verändert sich in fünf Stunden der Drehungswinkel der Lösungen nicht, trotzdem bei einem Zusatz von Rohrzucker zu denselben Lösungen bedeutende Mengen desselben invertiert wurden.

Ähnliche Versuche mit Emulsin und Amygdalin geben, wenn man die im Endzustande vorhandenen Blausäuremengen bestimmt, scheinbar widersprechende Resultate. Emulsin vermag nämlich verdünnte Blausäure zu verändern. In 30 ccm Lösung befanden sich ursprünglich 0·510 g Amygdalin und 50 mg Emulsin. Nachdem die Reaktion bei 40° ihren Endzustand erreicht hatte, ergab die Titration der freigewordenen Blausäure 64% zersetzten Amygdalins. Kühlt man dann dieselbe Lösung auf 10° ab, so findet man nach fünf Stunden nur 38% zersetzten Amygdalins. Fast die Hälfte der zuerst vorhandenen Blausäure ist nach der Abkühlung nicht mehr nachweisbar. Zersetzt man eine verdünnte Lösung von Blausäure mit verschiedenen Mengen von Emulsin, so bemerkt man, dass nach 24 Stunden bedeutende Mengen von Blausäure, 5% bis 50%, nicht mehr nachzuweisen sind. Diese Verluste an Blausäure hängen nur von der Kon-

zentration der Blausäure und der Temperatur, nicht aber von der Menge des vorhandenen Ferments ab. Ein Zusatz von Benzaldehyd, Traubenzucker oder Amygdalin verändert den Titer der Blausäure nicht. Ich habe die Reaktion, um die es sich hier handelt, nicht weiter aufzuklären versucht. Jedenfalls ist die Verminderung der Blausäuremenge in der abgekühlten Lösung nicht auf eine Rückbildung von Amygdalin zurückzuführen. Dass eine Rückbildung von Amygdalin nicht ausführbar ist, zeigen folgende Versuche zur Synthese von Amygdalin und Salicin.

Mischt man äquivalente Mengen von Blausäure, Traubenzucker und Benzaldehyd und fügt dann zu dieser Lösung Emulsin, so nimmt die Lösung, wie man auch ihre Konzentration verändern mag, nicht den Geschmack nach Amygdalin an. Ebenso schmeckt ein Gemenge von Saligenin und Traubenzucker auch nach längerem Verweilen in der Mundhöhle nicht nach Salicin. Wohl vermag der Speichel Salicin zu zersetzen, nicht aber dasselbe aus seinen Komponenten zu bilden.

Das Ferment, welches im Endzustande die Reaktion nicht weiter zu führen vermag, besitzt seine Wirkungsfähigkeit, ob noch in vollem ungeschwächten Masse, lässt sich wegen der leichten Veränderlichkeit derselben nicht sicher entscheiden. Jedenfalls darf man behaupten, dass die Fermente im Endzustande der Reaktion den grössten Teil ihrer Wirkungsfähigkeit besitzen. Denn verdünnt oder konzentriert man eine Lösung, die den Endzustand erreicht hat, so tritt die Reaktion von neuem ein. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung erwärmt oder eventuell abkühlt. Aber auch noch andere Reaktionen ist das Ferment, welches den einen Stoff nicht weiter zu zerlegen vermag, im stande hervorzurufen. Lässt man eine Lösung von Emulsin und Amygdalin, in der die Reaktion vor sich gegangen ist, auf eine Salicinlösung wirken, so beginnt die Reaktion auf Salicin erst 10 Minuten nach dem Vermischen der beiden Lösungen. Ähnliches beobachtet man bei der Wirkung einer im Endzustande befindlichen Lösung von Emulsin und Salicin auf eine solche von Amygdalin. Es vergeht eine messbare Zeit, bevor die im Endzustande der Reaktion zur Weiterführung derselben unfähigen Fermentmoleküle wiederum in den Zustand der Wirkungsfähigkeit gelangen.

II. **Die Abhängigkeit des Endzustandes von der Temperatur und der Konzentration der reagierenden Stoffe.** Während die Gleichgewichtszustände der Reaktionen in Lösungen, wie die bei der Konkurrenz zweier Säuren um eine Base,[1]) oder wie die bei der Äther-

[1]) **Ostwald**, J. pr. Ch. **16**, 408. 1877.

bildung,[1]) von der Temperatur wenig beeinflusst werden, übt die Temperatur auf die Endzustände der Fermentreaktionen einen sehr bedeutenden Einfluss aus.

Je 30 ccm Lösung enthielten 0·51 g Amygdalin und 50 mg Emulsin. Bei der Temperatur $\vartheta^0$ beträgt die zersetzte Amygdalinmenge in Prozenten der ursprünglich vorhandenen $p$%:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\vartheta^0$ | 10 | 15 | 32 | 46 | 65 | 72 |
| $p$% | 15 | 16 | 24 | 32 | 20 | 5. |

Bei ungefähr 45° erreicht die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin ein Maximum. Interessant wären Versuche über die Umkehrbarkeit der Reaktion über 45°, doch habe ich solche nicht angestellt, da sich sowohl das Invertin als auch das Emulsin über 45° in der Lösung zu leicht verändern. Wahrscheinlich werden sich dabei die Verhältnisse folgendermassen gestalten. Ist eine Lösung, in der das Ferment auf einen reaktionsfähigen Stoff wirkt, bei einer Temperatur, die höher als die der Maximalwirkung liegt, zum Endzustande gelangt, so wird beim Abkühlen der Lösung die Reaktion von neuem in Gang kommen. Dagegen wird ein Erwärmen jener Lösung keine Reaktion hervorrufen.

Über den Einfluss der Konzentration der reagierenden Stoffe ergeben sich folgende Regeln. Der Endzustand ist bei einer Fermentreaktion von der Menge des vorhandenen Ferments abhängig und zwar in folgender Weise: Bei einer Vermehrung der Fermentmenge nimmt zuerst die Menge des gespaltenen Stoffs zu, dann aber ändert sich dieselbe bei weiterer Vermehrung des Ferments nicht, und schliesslich nimmt die im Endzustande unter dem Einfluss noch grösserer Fermentmassen gespaltene Menge ab. Fügt man zu einer Lösung, die ihren Endzustand erreicht hat, eine weitere Menge von Ferment, so braucht diese Änderung des Systems keinen Wiedereintritt der Reaktion zu bedingen.

Löst man je 0·255 g Amygdalin und die folgenden Mengen Emulsin in 30 ccm Wasser, so findet man nach Verlauf der Reaktion bei 40° folgende Amygdalinmengen zersetzt:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Menge des Emulsins in mg | 50 | 25 | 12·5 | 6·2 | 3·1 | 1·5 | 0·7 |
| Zersetztes Amygdalin in % des urspünglich vorhandenen | 60 | 60 | 60 | 60 | 40 | 20 | 10 |

Die Emulsinmengen, die noch auf Amygdalin zu wirken vermögen, sind ausserordentlich gering. Unter oben genannten Umständen vermag in drei Tagen 0·01 mg Emulsin die Reaktion herbeizuführen. Allerdings ist in drei Tagen so wenig Blausäure gebildet, dass die Berlinerblaureak-

[1]) Berthelot et St. Gilles, Ann. chim. et phys. (3) 68, 225. 1863.

tion versagt; aber die Lösung besitzt den charakteristischen Geruch nach Benzaldehyd.

Ändert man bei konstant erhaltener Fermentmenge die Menge des spaltungsfähigen Stoffes, so wird bei Vermehrung des letzteren nicht die relative, wohl aber die absolute Menge des zersetzten Stoffes vermehrt.

Löst man gleiche Fermentmengen und verschiedene Mengen Amygdalin in 25 ccm Wasser, so werden folgende Mengen vom ursprünglich vorhandenem Amygdalin zersetzt.

| Ursprüngliche Amygdalinmenge, | davon wurden | gespalten |
|---|---|---|
| 0·51 g | 0·11 g | 20% |
| 1·02 „ | 0·15 „ | 15 „ |
| 2·04 „ | 0·24 „ | 12 „ |

Ein Zusatz von Amygdalin zu einer Lösung, die den Endzustand erreicht hat, wird die Reaktion wieder hervorrufen.

Prüfen wir ferner, ob ein Zusatz der Spaltungsprodukte vor Beginn der Reaktion einen Einfluss auf den Endzustand ausübt. Liebig und Wöhler[1]) sind der Ansicht, dass die Spaltung des Amygdalins nur so weit geht, als das gebildete Benzaldehyd im Wasser gelöst bleibt; sie schreiben: „So scheint die Auflöslichkeit des Öls (Benzaldehyd) in der Flüssigkeit, worin die Zersetzung vor sich geht, die Grenze der Zersetzung des Amygdalins zu bedingen. Wenn aber weniger Wasser vorhanden ist, als das sich abscheidende Öl zu seiner Auflösung bedarf, so bleibt Amygdalin unzersetzt.“

Diese Ansicht ist leicht zu widerlegen. Schüttelt man eine verdünnte Emulsinlösung mit einem Überschuss von Benzaldehyd, so wird zwar ein Teil des Emulsins gefällt, doch die mit Benzaldehyd gesättigte Fermentlösung vermag noch erhebliche Mengen von zugesetztem trockenem Amygdalin zu zerlegen.

Ein Zusatz irgend eines der Spaltungsprodukte, oder auch ein solcher anderer Stoffe vor Beginn der Reaktion wirkt dahin, dass der Endzustand früher eintritt, als es unter normalen Umständen der Fall wäre.

Fügt man zu verschiedenen Lösungen, die je 0·51 g Amygdalin enthalten, immer die gleiche Menge Emulsin, aber verschiedene Mengen von gesättigter Benzaldehydlösung und bringt alle Lösungen auf 25 ccm, so sind im Endzustande folgende Amygdalinmengen zersetzt worden. Bei 20°:

| Menge der Lösung von Benzaldehyd | Zersetzte Amygdalinmenge |
|---|---|
| 0 ccm | 20·3% |
| 1 „ | 18·8 „ |

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. d. Pharm. und Chem. **22**, 19. 1837.

| Menge der Lösung von Benzaldehyd | Zersetzte Amygdalinmenge |
|---|---|
| 5 ccm | 14·7% |
| 10 „ | 11·3 „ |
| In mit Benzaldehyd gesättigter Lösung | 5·7 „ |

In den beiden letzten Lösungen war eine Fällung von Emulsin eingetreten. Unter obigen Bedingungen waren bei 23°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nach | Zusatz | von | 0 | Grammmolekeln | Traubenzucker | 23% | Amygdalin | zersetzt |
| „ | „ | „ | 0·0001 | „ | „ | 22 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·0003 | „ | „ | 21 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·0015 | „ | „ | 19 „ | „ | „ |

Um eine Übersicht über die Wirkungen verschiedener Stoffe auf den Endzustand der Reaktion zu gewinnen, wurden folgende untereinander vergleichbare Versuche angestellt. In 25 ccm Lösung wirkten bei 30° immer je 0·50 g Emulsin auf 0·001 Grammmoleküle Amygdalin.

Ohne weiteren Zusatz wurden 23·8% und 23·5% Amygdalin gespalten.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bei | Zusatz | von | 0·0001 | Grammmolekülen | Blausäure | 18·7% | Amygdalin | gespalten |
| „ | „ | „ | 0·0002 | „ | „ | 16·4 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·0003 | „ | „ | 12·1 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·00025 | „ | Benzaldehyd | 19·0 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·00075 | „ | „ | 12·5 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·0015 | „ | Äthyläther | 20·7 „ | „ | „ |
| „ | „ | „ | 0·0200 | „ | Äthylalkohol | 23·2 „ | „ | „ |

Man bemerkt, dass den stärksten Einfluss Blausäure, den schwächsten Äthylalkohol auf den Endzustand der Reaktion ausübt.

Man kann die Wirkung des Ferments durch einen Zusatz der Reaktionsprodukte schwächen. Würde man zu einem Gemenge der Spaltungsprodukte und des ursprünglichen Stoffs, welches die Zusammensetzung der sich im Endzustande befindenden Lösung hat, die nötige Menge Ferment fügen, so wird keine Reaktion eintreten.

III. Der Verlauf der Fermentreaktionen. Wir haben soeben erfahren, dass ein Zusatz der Reaktionsprodukte dahin wirkt, dass der Endzustand der Reaktion früher eintritt, als es sonst der Fall ist. Dementsprechend wäre zu erwarten, dass die Fermentreaktionen nicht mit konstanter, sondern mit verzögerter Geschwindigkeit verlaufen. Zerfällt ein Stoff unter der Wirkung eines anderen, und bleibt dieser während der Reaktion unverändert, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des der Wirkung unterliegenden Stoffes. Bekanntlich wird der Verlauf einer sich unter jenen einfachen Bedingungen vollziehenden Reaktion durch eine logarithmische Kurve dargestellt. Die den Verlauf der

Fermentreaktionen darstellenden Kurven weichen durchweg von der logarithmischen Linie ab. Wir müssen also annehmen, dass der die Reaktion bedingende Stoff, das Ferment, während der Reaktion, wenn auch nicht zersetzt wird, denn seine Wirkungsfähigkeit scheint derselbe nicht einzubüssen, so doch, dass das Ferment durch die auftretenden Spaltungsprodukte allmählich in einen unwirksamen Zustand versetzt wird. Die Affinitätslehre giebt uns eine Reihe von Beispielen der Verzögerung oder Beschleunigung von Reaktionen, die diese durch Zusatz von Reaktionsprodukten oder fremden Stoffen erfahren. Für diese Reaktionen kann man dann modifizierte Differentialgleichungen aufstellen, die den Verlauf der verzögerten Reaktion genügend darstellen. So wäre es wohl auch möglich, den stark verzögerten Verlauf der Fermentreaktionen, durch Untersuchung der verzögernden Wirkung der sich anhäufenden Spaltungsprodukte auf den Verlauf dieser Reaktionen, in derselben Art darzustellen.

Bei einer umkehrbaren Reaktion tritt ein Gleichgewicht ein, wenn die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen einander gleich werden. Bei den Fermentreaktionen wird der Endzustand der Reaktion dadurch bedingt, dass die verzögernden Kräfte der die Reaktion betreibenden Kraft gleich werden.

1. Die Reaktion zwischen Emulsin und Harnstoff. Nach C. Schmidt[1]) verwandelt sich Harnstoff in Gegenwart von Emulsin in kohlensaures Ammon. Auch diese Reaktion ist wie alle die anderen Fermentreaktionen nicht vollständig.

Lösungen, die folgende Anzahl von Grammmolekülen Harnstoff und wechselnde Fermentmengen in 100 ccm Lösung enthielten, verbrauchten nach der Zeit $\vartheta$ (in Stunden) die tabellierten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$-normaler Säure.

| $\vartheta$ | 0·05 G.-M. Harnstoff und 10 ccm Emulsinlösung | 0·02 G.-M. Harnstoff + 10 ccm Emulsinlösung | 0·02 G.-M. Harnstoff + 20 ccm Emulsinlösung |
|---|---|---|---|
| 6 | 0·05 | 0·1 | 0·2 |
| 22 | 0·2 | 0·3 | 0·6 |
| 46 | 0·3 | 0·6 | 0·9 |
| 94 | 0·7 | 0·8 | 1·2 |
| 154 | 1·1 | 0·8 | 1·2 |
| Von der vorhandenen Harnstoffmenge wurden zersetzt | 0·1% | 0·4% | 0·6% |

[1]) C. Schmidt, Lieb. Ann. 61, 168. 1847.

2. Die Reaktion zwischen Emulsin und Amygdalin. Fügt man zu drei Lösungen, die in je 500 ccm gleiche Mengen Emulsin enthalten, verschiedene Mengen Amygdalin, so sind nach $\vartheta$ Minuten folgende Amygdalinmengen vorhanden. Vor dem Beginn der Reaktion befanden sich in Lösung I 2·555 g, in II 5·110 g und in III 10·22 g Amygdalin.

| $\vartheta$ | I | $\vartheta$ | II | $\vartheta$ | III |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 2·42 | 4 | 5·02 | 4 | 10·20 |
| 8 | 2·26 | 10 | 4·75 | 15 | 9·68 |
| 13 | 1·98 | 14 | 4·50 | 19 | 9·49 |
| 18 | 1·79 | 19 | 4·26 | 24 | 9·33 |
| 23 | 1·76 | 24 | 4·10 | 34 | 9·12 |

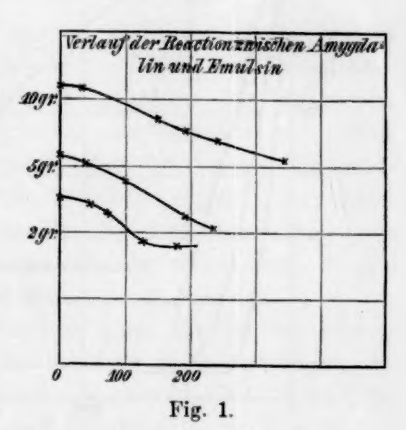


Fig. 1.

3. Die Reaktion zwischen Emulsin und Salicin. In Lösungen, die in 100 ccm je 2·145 g Salicin- und Emulsinmengen im Verhältnis von 1:5:10:25 enthielten, geht die Reaktion in folgender Weise vor sich. Unter $\vartheta$ sind die seit dem Beginn der Reaktion verflossenen Zeiten in Minuten und neben diesen sind die Drehungswinkel einer 20 cm langen Lösungsschicht verzeichnet.

| $\vartheta$ | 1 | $\vartheta$ | 5 | $\vartheta$ | 10 | $\vartheta$ | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 | +159′ | 19 | +156′ | 21 | +135′ | 23 | +102′ |
| 45 | 150 | 45 | 99 | 60 | 39 | 48 | 40 |
| 80 | 140 | 59 | 85 | 80 | 8 | 62 | 26 |
| 100 | 130 | 80 | 57 | 101 | 0 | 82 | 15 |
| 121 | 122 | 101 | 36 | 127 | —19 | 102 | 4 |
| 170 | 105 | 124 | 35 | 170 | 40 | ∞ | —7 |
| ∞ | — 15 | 169 | —11 | ∞ | 41 | | |
| | | ∞ | 52 | | | | |

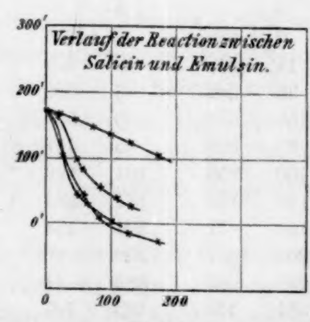


Fig. 2.

4. Die Reaktion des Invertins auf Rohrzucker. Auf dieselbe Lösung von Rohrzucker liess ich verschiedene Mengen Invertin wirken, und beobachtete nach $\vartheta$ Minuten die Drehungswinkel einer 20 cm langen Lösungsschicht. Da die Invertinlösung selbst eine geringe Drehung des polarisierten Strahls ausübt, so wurde diese Ablenkung von den beobachteten Winkeln subtrahiert. Wäre die Reaktion vollständig gewesen, so hätte der schliessliche Drehungswinkel — 266′ betragen sollen.

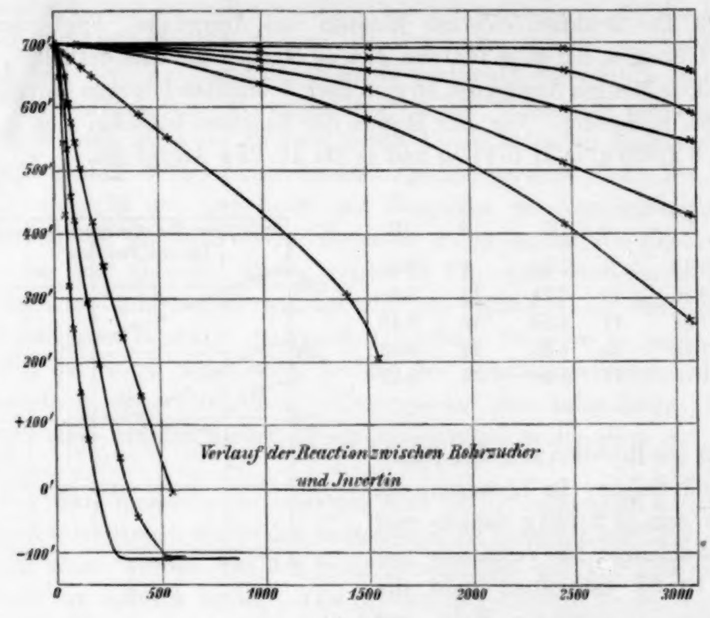



Fig. 3.

| 0·920 g Invertin | | 0·460 g Invertin | | 0·230 g Invertin | | 0·092 g Invertin | | 0·046 g Invertin | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ | |
| 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ |
| 14 | 648 | 12 | 659 | 30 | 649 | 27 | 678 | 35 | 686 |
| 35 | 542 | 36 | 599 | 53 | 610 | 50 | 665 | 58 | 684 |
| 58 | 433 | 60 | 535 | 77 | 577 | 74 | 647 | 82 | 677 |
| 83 | 326 | 85 | 467 | 103 | 540 | 99 | 640 | 127 | 662 |
| 100 | 256 | 104 | 429 | 122 | 509 | 119 | 618 | 187 | 646 |
| 129 | 152 | 161 | 283 | 181 | 424 | 178 | 581 | 383 | 621 |
| 160 | 71 | 204 | 194 | 222 | 360 | 315 | 495 | 408 | 588 |
| 202 | — 7 | 300 | 40 | 317 | 240 | 400 | 439 | 547 | 553 |
| 299 | 83 | 386 | — 41 | 404 | 148 | 540 | 353 | 1409 | 302 |
| 384 | 110 | 523 | 107 | 541 | — 12 | 1400 | — 11 | 1559 | 206 |
| 522 | 113 | | | 3046 | 118 | 1551 | 41 | 3046 | — 40 |
| 3046 | 130 | | | | | 3059 | 96 | | |

| 0·020 g Invertin | | 0·010 g Invertin | | 0·005 g Invertin | | 0·002 g Invertin | | 0·001 g Invertin | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ | |
| 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ | 0 | + 698′ |
| 120 | 698 | 46 | 698 | 67 | 698 | 67 | 698 | 175 | 698 |
| 993 | 636 | 173 | 696 | 173 | 698 | 174 | 698 | 998 | 691 |
| 1509 | 579 | 996 | 658 | 996 | 673 | 997 | 681 | 1504 | 689 |

| 0·020g Invertin | | 0·010g Invertin | | 0·005g Invertin | | 0·002g Invertin | | 0·001g Invertin | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ | | ϑ |
| 2472 | 417 | 1510 | 625 | 1505 | 650 | 1505 | 669 | 2470 | 688 |
| 3079 | 263 | 2471 | 511 | 2468 | 595 | 2469 | 651 | 3077 | 627 |
| 3461 | —45 | 3081 | 435 | 3077 | 545 | 5437 | 567 | 5437 | 610 |
| | | 3458 | 118 | 3454 | 462 | | | | |

Im Gegensatze zu anderen katalytischen Reaktionen, deren Verlauf durch eine logarithmische Kurve darstellbar ist, folgen die Fermentreaktionen komplizierteren Gesetzen. Die qualitativ identischen Reaktionen der Säuren und des Invertins auf Rohrzucker sind betreffs ihres Verlaufs wesentlich verschieden. Um eine Übersicht über den Verlauf der untersuchten Reaktionen zu geben, habe ich denselben graphisch dargestellt. Als Abscisse dienten die seit Beginn der Reaktion verflossenen Zeiten, als Ordinaten die Drehungswinkel in Minuten, oder die vorhandenen Mengen des unzersetzten Stoffes.

Man bemerkt, dass, falls die Reaktion unter Einfluss von grossen Mengen Ferment verläuft, der Gang der Reaktion durch eine Kurve, die der Abscisse die konvexe Seite zukehrt, dargestellt wird. Nimmt die Menge des Ferments ab, so ändert sich die Gestalt der Kurven und nähert sich der geraden Linie,[1]) um bei weiterer Verminderung der wirkenden Fermentmengen in Kurven, die der Abscisse die konkave Seite zuwenden, überzugehen.

IV. Die durch Mikroorganismen hervorgerufenen Reaktionen. So weit man die Thätigkeit der Mikroorganismen in ihren Nährflüssigkeiten untersucht hat, ist bekannt, dass die durch sie hervorgerufenen Reaktionen von ihnen vollständig zu Ende geführt werden. Die Hefe vermag die ihr gebotene Rohrzuckerquantität vollständig zu spalten. Manche Schimmelpilze zerstören in einer Lösung von Traubensäure die Rechtsweinsäure vollständig.

Nimmt man mit Hoppe-Seyler[2]) an, dass die in den Organismen vorhandenen Formente die Gährungserscheinungen bedingen, so muss man den Organismen entweder die Fähigkeit zuschreiben, das im Endzustande der Reaktion unwirksam gewordene Ferment wieder zu beleben, oder doch die, stets neues Ferment zu produzieren. Die stete Erzeugung von Ferment mag wohl in jeder lebenden Zelle vor sich gehen. Doch würde diese Annahme die Schwierigkeiten nicht heben, die dem Verständnisse

[1]) Auf solche Konzentrationen des Invertins bezieht sich wohl die Angabe Barths, dass durch Invertin in gleichen Zeiten gleiche Mengen Rohrzucker zerlegt werden. [2]) Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie S. 116 und 126.

des Unterschiedes beider Reaktionen gegenüber bestehen. Denn die Endzustände der Fermentreaktionen sind für ein grosses Konzentrationsintervall des gelösten Ferments unabhängig von der Menge desselben, und das neugebildete Ferment müsste alsbald in denselben Zustand der Lähmung, in dem sich das schon vorhandene Ferment befindet, übergehen.

Die erste Annahme, dass in einer lebenden Zelle das Ferment wieder von neuem belebt wird, genügt vollständig, um den Unterschied zwischen den Reaktionen geformter und ungeformter Fermente zu erklären. Die Wiederbelebung des Ferments im Organismus wäre der Oxydation der Reaktionsprodukte zuzuschreiben. Die angedeuteten Verhältnisse, die verzögerte Geschwindigkeit und die Unvollständigkeit der Fermentreaktion, scheinen mir für die Zelle die denkbar nützlichsten zu sein.

Werden der Zelle grosse Mengen von Nährstoffen zugeführt, so wird nur ein Teil derselben gespalten; in dem Masse, als die Oxydation der Reaktionsprodukte vor sich geht, wird die Fermentreaktion wieder beginnen. Die Zelle wird nicht unnütz mit Spaltungsprodukten, die sie nicht schnell genug oxydieren könnte, überschwemmt. Ausserdem bleiben ihr zu Zeiten des Nahrungsmangels die früher vom Ferment nicht zerlegten Nahrstoffmengen disponibel.

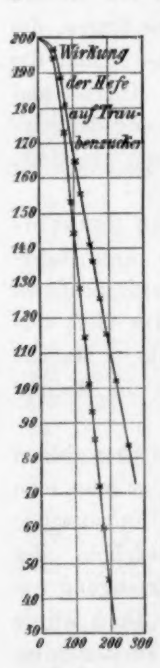



Fig. 4.

Leider ist es nicht möglich, im Endzustande der Reaktion eines oder gar mehrere der Spaltungsprodukte künstlich zu entfernen, ohne das Ferment durch eine solche Operation zu verändern, es wäre sonst wahrscheinlich möglich, durch Fortschaffung der Spaltungsprodukte die Fermentreaktionen auch im Probierglase zu Ende zu führen.

Eine Fermentreaktion, die durch Anhäufung der Spaltungsprodukte stark verzögert und schliesslich sogar gehemmt wird, müsste in der Zelle bei einem Überschuss von Sauerstoff rasch und vollständig verlaufen. Um den Verlauf einer Reaktion, die durch geformtes Ferment hervorgerufen wird, kennen zu lernen, habe ich Hefe auf Traubenzucker wirken lassen und die nach $\vartheta$ Minuten entwickelte Kohlensäure bestimmt. Der ganzen vorhandenen Menge von Traubenzucker sind 200 ccm Kohlensäure äquivalent. Also würde nach $\vartheta$ Minuten die tabellierte Anzahl von Kubikzentimetern Kohlensäure entwickelt werden.

| $\vartheta$ | I | $\vartheta$ | II |
|---|---|---|---|
| 0 | 200·0 ccm | 0 | 200·0 |
| 40 | 197·4 | 44 | 194·0 |

| ϑ | I | ϑ | II |
|---|---|---|---|
| 62 | 188·8 | 73 | 172·5 |
| 77 | 181·5 | 91 | 152·8 |
| 107 | 164·5 | 99 | 144·0 |
| 122 | 156·0 | 115 | 127·8 |
| 147 | 140·8 | 128 | 113·9 |
| 157 | 136·8 | 138 | 101·0 |
| 176 | 125·3 | 146 | 92·4 |
| 195 | 116·0 | 153 | 84·7 |
| 224 | 102·0 | 168 | 71·2 |
| 259 | 83·5 | 180 | 60·0 |
| | | 196 | 45·5 |
| | | 212 | 29·0 |

Betrachtet man die graphische Darstellung der Versuche, so bemerkt man, dass, abgesehen von dem anfänglichen Stadium der Induktion, die Reaktion annähernd durch eine gerade Linie dargestellt wird. Es unterscheidet sich der zeitliche Verlauf dieser Reaktion nicht wesentlich von dem einer durch gewisse Invertinmengen bedingten.

Dorpat, Dezember 1888.

---

# Über das Raoultsche Erstarrungsgesetz.

Von

**R. Fabinyi**

in Klausenburg.

(Mit 3 Holzschnitten.)

## I.

Allgemein bekannt und vielseitig bestätigt sind die Versuchsresultate Raoults über die Depression der Erstarrungstemperatur von Lösungen, welche ihn zur Auffindung eines für viele Lösungsmittel gültigen, allgemeinen Gesetzes führten, von welchem ausgehend sich unmittelbar eine in sehr häufigen Fällen anwendbare, praktische Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Kohlenstoffverbindungen ergab.

Wie seit langem bekannt, wird der Schmelzpunkt organischer Körper durch Beimengung auch geringfügiger Mengen fremder Substanz ebenfalls herabgedrückt. Der Zustand zweier fester Körper in der Form eines Gemenges ist aber wesentlich anderer Natur, als derjenige einer Lösung, und es dürfte daher a priori kaum zu erwarten sein, dass die Depression des Schmelzpunktes eines Gemenges mit der Erstarrungspunktserniedrigung derselben in Lösung befindlichen Körper unter ein und denselben Standpunkt fallen und durch dasselbe Gesetz beherrscht sein würde. In Erwägung des Umstandes, dass, wenn dies doch zutreffe und sich für die Depression des Schmelzpunktes dieselbe, oder eine analoge Gesetzmässigkeit mit der gleichen Sicherheit nachweisen liesse, hierdurch eine in manchen Fällen sehr gut brauchbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung gewonnen werden könnte, welche sogar durch die Leichtigkeit der Ausführung, geringere Umständlichkeit, den Zeitgewinn und die zur Anwendung gelangende minimale Menge der untersuchten Körper die Raoultsche Methode häufig mit Vorteil zu ersetzen geeignet sein dürfte, habe ich mich entschlossen, eine Versuchsreihe in dieser Richtung anzustellen.

Die bis jetzt mit Naphthalin als Grundsubstanz ausgeführten Versuche haben nun thatsächlich die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes auch in diesem Gebiete mit Sicherheit erkennen lassen, und zwar ebenso

durch direkte Beobachtung des Schmelzpunktes des einfachen Gemenges, als nach vorhergegangenem Zusammenschmelzen der Grundsubstanz mit den untersuchten Körpern.

Zunächst versuchte ich, die Schmelzpunkte in der üblichen Weise in Kapillarröhrchen zu bestimmen, wobei jedesmal an das in ein kleines Wasserbad gesenkte, in $^1/_{10}$-Grade geteilte Geisslersche Normalthermometer zwei Kapillarröhrchen befestigt wurden, das eine mit reinem Naphthalin, das andere mit dem Gemenge beschickt. Die Herren G. Nyiredi und A. Ruzitska haben auf diese Weise im Universitätslaboratorium vollkommen unabhängig voneinander eine grosse Zahl von parallelen Schmelzpunktsbestimmungen durchgeführt. 1 g Naphthalin wurde mit je 0·1 g der folgenden Substanzen: Asaron, Benzoïn, Piperonal, Phenanthren, *m*-Dinitrobenzol, Anthrachinon, Trinitrophenol, Diphenylamin, Azobenzol im Mörser innig verrieben und die Röhrchen mit äusserst geringen Mengen dieser Mischungen auf die gewöhnliche Art gefüllt. Mit je einer Mischung wurden in mehreren Röhrchen 6 bis 10 Beobachtungen angestellt, mit der Vorsicht, dass mit jeder Bestimmung gleichzeitig auch der Schmelzpunkt des reinen Naphthalins in einem aus demselben Stücke abgebrochenen Haarröhrchen beobachtet wurde. Es ergab sich aus sämtlichen Beobachtungen als Mittelwert der Molekulardepression für Naphthalin 85·6,[1]) eine Zahl, welche der von Raoult[2]) bestimmten molekularen Erstarrungspunktdepression 82 ziemlich nahe kommt. Folgende in Untersuchung gezogene Säuren, Benzoë-, Salicyl-, Zimmt-, Kumin- und Anissäure, ergaben hingegen — ebenfalls in naher Uebereinstimmung mit Raoult — eine um die Hälfte geringere Molekulardepression. Alkohole, für welche Raoult auch die halbe Molekulardepression fand, wurden von uns zur Zeit obiger Bestimmungen noch nicht in den Kreis der Beobachtungen gezogen. —

Die gleichen Bestimmungen wurden dann mit molekularen Mengen der betreffenden Körper durchgeführt, indem auf 100 Moleküle Naphthalin zunächst je 1 Molekül, dann 2 Moleküle der einzelnen Verbindungen genommen wurden. Thatsächlich wogen wir $^1/_{100}$-Molekulargewicht = 1·28 g Naphthalin ab, und von den betreffenden Körpern $^1/_{10000}$-, dann $^2/_{10000}$-Molekulargewicht, Mengen, welche zwischen 0·0150 bis 0·0290 g und dem Doppelten dieser Zahlen lagen. Im ersteren Falle wurde die Depression zwischen 0·700 bis 0·766, im Mittel 0·725 gefunden, mit 2 Molekülen Substanz 1·366 bis 1·450, im Mittel 1·400.

Trotz dieser mit so äusserst geringen Mengen von Substanz und einer

---

[1]) Vegytani Lapok **6**, 1888. Julih. S. 53.

[2]) Comptes rendus. **102**, 1308.

so groben, mit unvermeidlichen Versuchsfehlern behafteten Methode der gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmung ausgeführten Versuche, war doch eine so auffallende Annäherung der erhaltenen Resultate mit dem Raoultschen Erstarrungsgesetze zu konstatieren, dass ich mich, um deren Übereinstimmung verifizieren zu können, die Hilfe einer besseren Methode herbeizuziehen veranlasst sah.

Um die gröbsten Fehler zu umgehen, mussten die Versuche zunächst mit einer grösseren Menge von Substanz wiederholt werden, und unter Verhältnissen, welche eine zu rasche Erhitzung vermeiden liessen. Ich konstruierte deshalb zu diesem Zwecke ein rundes Luftbad mit doppelten Wänden (Figur 1 bis 3) und dreifachem Boden, mit vier hintereinander befindlichen kleinen Glasfenstern, welche eine vollkommen freie Durchsicht gestatteten. —

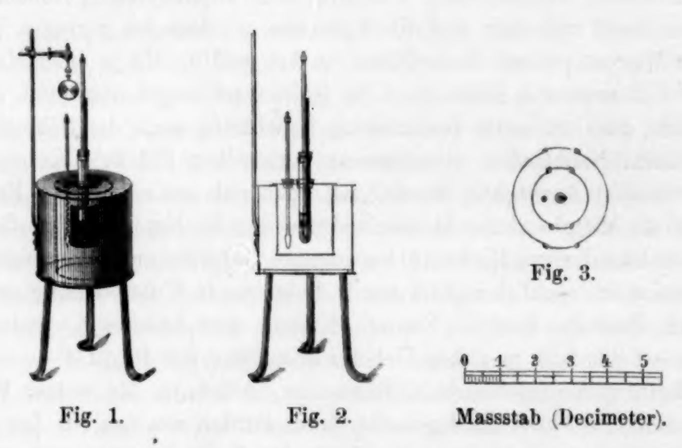


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Massstab (Decimeter).

Der Deckel des inneren Kästchens erhielt in der Mitte einen kreisförmigen Ausschnitt, in welchen mittels eines Korkes ein weites, dünnwandiges Probierrohr zur Aufnahme der Substanz eingeführt wurde. Die Füllung geschah jedesmal mit $^1/_{10}$-Molekulargewicht = 12·8 g Naphthalin, welches mit $^1/_{1000}$-, in weiteren Versuchsreihen mit $^2/_{1000}$- und $^3/_{1000}$-Grammmolekulargewicht der zur Untersuchung gezogenen Körper innig gemischt war. Ein Geisslersches Normalthermometer wurde durch einen Kork in dem Probierrohr in der Weise befestigt, dass das Quecksilbergefäss und ausserdem noch ein Teil der Röhre vollkommen von der Substanz, auch während deren Flüssigwerden, umgeben war. In den Kork des Thermometers war ausserdem ein Glasstab leicht beweglich eingesetzt, welcher, unten in einen Ring endigend, ein ausgiebiges Durchmischen des schmelzenden Gemenges ermöglichte. In dem Raume des inneren Luft-

bades befand sich auch ein Thermometer, um die Temperatur der das Probierrohr umgebenden Luft verfolgen zu können. Das Bad wurde durch eine kleine Bunsensche Flamme erhitzt, die Grade am Thermometer mittelst eines am Stative befestigten Vergrösserungsglases abgelesen.

Die Flamme wurde so geregelt, dass beim Beginnen des Schmelzens das äussere Thermometer eine um circa 15° über dem Schmelzpunkt des Gemenges liegende Temperatur anzeigte. Das innere Thermometer stieg ziemlich gleichmässig von Beginn des Versuches bis zum Schmelzpunkt des Gemenges, woselbst es bei fleissigem Umrühren 2 bis 3 Minuten lang konstant dieselbe Temperatur anzeigte, oder — seltener — während dieser Zeit innerhalb eines Zehntelgrades variierte. Nach dieser Zeit begann wieder ein gleichmässiges, konstantes Steigen. Wurde bei Beginn des Schmelzens das Rühren eingestellt, dann trat die Konstanz der Schmelztemperatur weniger deutlich hervor, das Thermometer stieg, wenn auch langsamer, doch stetig und erreichte auch 0·3 bis 0·4 Grade über der normalen Schmelztemperatur, während noch ein grosser Teil von Substanz ungeschmolzen war. Wurde aber dann der Rührer in Bewegung gesetzt, so sank die Temperatur wieder sehr rasch auf die normale Höhe zurück, um erst später ins Steigen überzugehen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die bisherigen direkten Versuchsergebnisse.

### I.

**100 Moleküle Naphthalin gemischt mit 1 Molekül einer anderen Kohlenstoffverbindung.**

| Name, Formel, Molekulargewicht und Schmelzpunkt des mit dem Naphthalin gemischten Körpers | Gramme Substanz gemischt mit 12.8 g Naphthalin | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|
| M. 150 Piperonal $C_6H_3\begin{cases}COH & 1\\ O\rangle CH_2 & 3, 4\end{cases}$ Smp. 37° | 0·150 | 79·60 | 78·95 | 0·65 | 0·623 |
| | | | 78·95 | 0·65 | |
| 139 *o*-Nitrophenol $C_6H_4\begin{cases}OH & 1\\ NO_2 & 2\end{cases}$ 45° | 0·139 | „ | 79·00 | 0·60 | |
| | | | 79·00 | 0·60 | |
| 169 Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ 54° | 0·169 | „ | 78·95 | 0·65 | |
| | | | 78·95 | 0·65 | |
| 208 Asaron $C_6H_2\begin{cases}OCH_3 & 1\\ OCH_3 & 2\\ OCH_3 & 4\\ C_3H_5 & 5\end{cases}$ 61° | 0·208 | „ | 78·95 | 0·65 | |
| | | | 78·95 | 0·65 | |

| Name, Formel, Molekulargewicht und Schmelzpunkt des mit dem Naphthalin gemischten Körpers | | | Gramme Substanz gemischt mit 12.8 g Naphthalin | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M. | Azobenzol | Smp. | | | | | |
| 192 | $C_6H_5.N = N.C_6H_5$ | 66·5° | 0·192 | 79·60 | 79·00 | 0·60 | |
| | | | | | 79·00 | 0·60 | |
| 168 | *m*-Dinitrobenzol $C_6H_4\begin{cases}NO_2 & 1\\ NO_2 & 3\end{cases}$ | 90° | 0·168 | „ | 79·00 | 0·60 | |
| | | | | | 79·00 | 0·60 | |
| 178 | Phenanthren $C_{14}H_{10}$ | 100° | 0·178 | „ | 78·95 | 0·65 | |
| | | | | | 78·95 | 0·65 | |
| 184 | *α*-Dinitrophenol $C_6H_3\begin{cases}OH & 1\\ NO_2 & 2\\ NO_2 & 4\end{cases}$ | 114° | 0·184 | „ | 79·00 | 0·60 | |
| | | | | | 79·00 | 0·60 | 0·623 |
| 229 | Trinitrophenol $C_6H_2\begin{cases}OH & 1\\ NO_2 & 2\\ NO_2 & 4\\ NO_2 & 6\end{cases}$ | 122·5° | 0·229 | „ | 79·00 | 0·60 | |
| | | | | | 79·00 | 0·60 | |
| 212 | Benzoïn $CH(OH).C_6H_5$ / $CO.C_6H_5$ | 133—134° | 0·212 | „ | 78·95 | 0·65 | |
| | | | | | 78·95 | 0·65 | |
| 208 | Anthrachinon $C_6H_4\begin{smallmatrix}.CO.\\ .CO.\end{smallmatrix}C_6H_4$ | 273° | 0·208 | „ | 79·00 | 0·60 | |
| | | | | | 79·00 | 0·60 | |

II.

**100 Moleküle Naphthalin mit 2 Molekülen eines organischen Körpers.**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | Piperonal | 37° | 0·300 | 79·90[1] | 78·65 | 1·25 | |
| | | | | | 78·65 | 1·25 | |
| 139 | *o*-Nitrophenol | 45° | 0·278 | „ | 78·65 | 1·25 | |
| | | | | | 78·65 | 1·25 | |
| 169 | Diphenylamin | 54° | 0·338 | „ | 78·6 | 1·30 | 1·235 |
| | | | | | 78·7 | 1·20 | |
| 208 | Asaron | 61° | 0·416 | „ | 78·6 | 1·30 | |
| | | | | | 78·6 | 1·30 | |

[1]) Naphthalin anderer Herkunft.

| M. | Name, Molekulargewicht und Schmelzpunkt des mit dem Naphthalin gemengten Körpers | Smp. | Gramme Substanz gemischt mit 12.8 g Naphthalin | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 192 | Azobenzol | 66·5° | 0·384 | 79·90 | 78·7 | 1·20 | |
| | | | | | 78·7 | 1·20 | |
| 168 | *m*-Dinitrobenzol | 90° | 0·336 | " | 78·65 | 1·25 | |
| | | | | | 78·65 | 1·25 | |
| 178 | Phenanthren | 100° | 0·356 | " | 78·65 | 1·25 | |
| | | | | | 78·65 | 1·25 | 1·235 |
| 184 | *α*-Dinitrophenol | 114° | 0·368 | " | 78·7 | 1·20 | |
| | | | | | 78·7 | 1·20 | |
| 229 | Trinitrophenol | 122·5° | 0·458 | " | 78·7 | 1·20 | |
| | | | | | 78·7 | 1·20 | |
| 212 | Benzoïn | 133—134° | 0·424 | " | 78·7 | 1·20 | |
| | | | | | 78·7 | 1·20 | |

III.

100 Moleküle Naphthalin und 3 Moleküle eines anderen organischen Körpers.

| M. | Name | Smp. | Gramme Substanz | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | Piperonal | 37° | 0·450 | 79·90 | 78·05 | 1·85 | |
| 139 | *o*-Nitrophenol | 45° | 0·417 | " | 77·95 | 1·95 | |
| 169 | Diphenylamin | 54° | 0·507 | " | 78·10 | 1·80 | |
| | | | | | 78·00 | 1·90 | |
| 208 | Asaron | 61° | 0·624 | " | 78·00 | 1·90 | 1·927 |
| | | | | | 77·95 | 1·95 | |
| 192 | Azobenzol | 66·5° | 0·576 | " | 77·85 | 2·05 | |
| | | | | | 77·85 | 2·05 | |
| 168 | *m*-Dinitrobenzol | 90° | 0·504 | " | 77·95 | 1·95 | |
| | | | | | 77·95 | 1·95 | |
| 178 | Phenanthren | 100° | 0·534 | " | 77·95 | 1·95 | |

| Name, Molekulargewicht und Schmelzpunkt des mit dem Naphthalin gemengten Körpers | Gramme Substanz gemischt mit 12.8 g Naphthalin | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|
| M. 184 α-Dinitrophenol Smp. 114° | 0·552 | 79·90 | 77·95 | 1·95 | |
| 229 Trinitrophenol 122·5° | 0·687 | " | 77·95 | 1·95 | 1·927 |
| 212 Benzoïn 133—134° | 0·636 | " | 78·10 | 1·80 | |
| | | | 78·00 | 1·90 | |

IV.

100 Moleküle Naphthalin gemischt mit 1 Molekül einer organischen Säure.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 164 Cuminsäure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H & 1\\ CH(CH_3)_2 & 4\end{cases}$ 116—117° | 0·164 | 79·6 | 79·30 | 0·30 | |
| | | | 79·30 | 0·30 | |
| 122 Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ 121° | 0·122 | " | 79·30 | 0·30 | |
| | | | 79·25 | 0·35 | |
| 148 Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ 133° | 0·148 | " | 79·25 | 0·35 | 0·320 |
| | | | 79·25 | 0·35 | |
| 138 Salicylsäure $C_6H_4\begin{cases}OH & 1\\ CO_2H & 2\end{cases}$ 155—156° | 0·138 | " | 79·30 | 0·30 | |
| | | | 79·30 | 0·30 | |
| 152 Anissäure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H & 1\\ OCH_3 & 4\end{cases}$ 175° | 0·152 | " | 79·30 | 0·30 | |
| | | | 79·25 | 0·35 | |

V.

100 Moleküle Naphthalin mit 2 Molekülen dieser Säuren.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuminsäure | 0·328 | 79·6 | 79·00 | 0·60 | |
| | | | 79·00 | 0·60 | |
| Benzoësäure | 0·244 | " | 78·95 | 0·65 | 0·625 |
| | | | 78·95 | 0·65 | |
| Zimmtsäure | 0·296 | " | 78·95 | 0·65 | |
| | | | 78·95 | 0·65 | |

| Name, Molekulargewicht und Schmelzpunkt des mit dem Naphthalin gemengten Körpers | Gramme Substanz gemischt mit 12.8 g Naphthalin | Schmelzpunkt des reinen Naphthalins | Schmelzpunkt des Gemenges | Differenz der Schmelzpunkte | Mittelwert der Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|
| Salicylsäure | 0·276 | 79·6 | 79·00 | 0·60 | 0·625 |
| | | | 79·00 | 0·60 | |
| Anissäure | 0·304 | " | 79·00 | 0·60 | |
| | | | 78·95 | 0·65 | |

VI.

100 Moleküle Naphthalin mit 4 Molekülen dieser Säuren.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuminsäure | 0·656 | 79·90 | 78·55 | 1·35 | 1·263 |
| Benzoësäure | 0·488 | " | 78·55 | 1·35 | |
| Zimmtsäure | 0·592 | " | 78·65 | 1·25 | |
| | | | 78·65 | 1·25 | |
| Salicylsäure | 0·552 | " | 78·60 | 1·30 | |
| | | | 78·60 | 1·30 | |
| Anissäure | 0·608 | " | 78·75 | 1·15 | |
| | | | 78·75 | 1·15 | |

Wie ersichtlich, zeigen die nicht karboxylhaltigen Verbindungen der verschiedensten Konstitution, des wechselndsten Molekulargewichtes (von 150 bis 229) und einem zwischen 37° und 273° liegenden Schmelzpunkte, im Verhältnisse von 1 Molekül zu 100 Molekülen Naphthalin gemischt, eine zwischen 0·60° bis 0·65° liegende Schmelzpunktsdepression. 2 Moleküle dieser Körper erzeugen sehr angenähert die doppelte, 3 Moleküle die dreifache Depression. Die Depression des Schmelzpunktes steigt also — mindestens bis zu dieser Konzentration — normal mit der dem Naphthalin zugemischten Menge dieser Verbindungen. Die untersuchten Säuren geben hingegen die halbe Depression, so dass 4 Moleküle einer Säure in dieser Beziehung 2 Molekülen eines nicht karboxylhaltigen Körpers äquivalent sind.

Mit der Fortsetzung und weiteren Ausdehnung dieser Versuche, mit Hilfe eines in Hundertstelgrade geteilten Thermometers, um die hier obwaltenden Verhältnisse mit der grösstmöglichen Genauigkeit durchforschen und bestimmen zu können, ist Herr G. Nyiredi beschäftigt, welcher ausser dem Naphthalin auch noch einige andere indifferente Körper als Grundsubstanzen in den Kreis seiner Beobachtungen zu ziehen beabsichtigt.

Klausenburg, Universitätslaboratorium, 5. Januar 1889.

# Referate.

**1. Über den Einfluss der Schwere auf Lösungen** von P. Duhem (Journ. de Phys. **7**, 391. 1888). Frühere Rechnungen des Verfassers (Journ. de Phys. 6, 134. 1887) hatten zu dem Ergebnis geführt, dass die osmotische Steighöhe nicht nur von der Konzentration der Lösung, sondern auch von der Form und Lage des Osmometers abhängt, während andererseits nach einem von W. Thomson gebrauchten Beweisgange die Unabhängigkeit des osmotischen Druckes von diesen beiden Umständen erwiesen werden kann. Die Ursache dieser Differenz liegt in der Nichtberücksichtigung des Schwereeinflusses auf die Konzentration. Nach der Methode des thermodynamischen Potentials wird dieser Umstand untersucht; die erhaltene Formel zeigt, dass die thatsächlichen Änderungen weit unterhalb der möglichen Fehler liegen. Unter Anwendung der hier erhaltenen Formeln ergiebt sich nun auch in Übereinstimmung mit Gouy und Chaperon (Ref. **1**, 526), dass der osmotische Druck nur von der Konzentration abhängt, und zwar der, welcher an der freien Oberfläche herrscht. Es werden nun weiter die Formeln entwickelt, welche statt dieser Konzentration die mittlere einzuführen gestatten; praktische Bedeutung haben sie allerdings nicht, da der Unterschied überaus klein ist.

Die Formeln des Verfassers unterscheiden sich von denen von Gouy und Chaperon durch ein Glied, welches verschwindet, wenn man für den Wasserdampf das Boylesche Gesetz einführt. Da die Letzteren dies nicht gethan haben, so sucht der Verfasser die Ursache der Abweichung darin, dass seit Kirchhoff die Entziehung oder Zuführung des Wasserdampfes von oder zu einer Salzlösung als ein umkehrbarer Vorgang angesehen wird, während sie doch kein solcher sei. Der Referent muss gestehen, dass ihn die Auseinandersetzung des Verfassers nicht hat überzeugen können. *W. O.*

---

**2. Verbrennungswärme einiger Säuren der Oxalsäure- und Milchsäurereihe** von Luginin (C. r. **107**, 597. 1888).

| | |
|---|---|
| Malonsäure | 2087 *K* |
| Bernsteinsäure | 3561 „ |
| Brenzweinsäure | 5117 „ |
| Korksäure | 9924 „ |
| Sebacylsäure | 12957 „ |

Die Versuche sind mit der kalorimetrischen Bombe gemacht; die Zahlen sind rationelle Kalorien (1 *K* = 100 cal.) und gelten für konstanten Druck. Malonsäure und Bernsteinsäure geben mit Oxalsäure eine Reihe mit konstanten Differenzen, ebenso sind Kork- und Sebacylsäure homolog; Brenzweinsäure schliesst sich keiner von beiden Reihen an. Oxyisobuttersäure gab 4737 *K*. *W. O.*

---

**3. Über die Erstarrungspunkte der Lösungen organischer Aluminiumverbindungen** von E. Louise und L. Roux (C. r. **107**, 600. 1888). Die Lösungen

wurden mit Äthylenbromid gemacht; Versuche von verschiedenen unzweifelhaften Stoffen ergaben die molekulare Erniedrigung zu 118 bis 124. Mit Aluminiumäthyl wurde 116 für die Formel $Al^2(C^2H^5)^6$, mit Aluminiumpropyl 93, für die Isoamylverbindung 84·5 erhalten, wenn man entsprechende Formeln annimmt. Die Zahlen weichen stark von 120 ab, und zwar in dem Sinne, dass das angenommene Molekulargewicht grösser ist, als es der Versuch ergiebt. Die Verfasser schliessen nichtsdestoweniger, dass diese Ergebnisse für die Formel $Al^2R^6$ sprechen. Dem Referenten scheint das Gegenteil der Fall zu sein, da bei derartigen Versuchen an Nichtelektrolyten das Molekulargewicht nie zu klein, wohl aber häufig zu gross gefunden wird. *W. O.*

---

**4. Untersuchungen über die Elastizität des Krystallglases** von E. H. Amagat (C. r. **107**, 618. 1888). Nach der Methode von Wertheim wurde die Volumänderung eines Hohlcylinders durch Zug $dv$ und die durch äusseren Druck $dv_1$ bestimmt, welche geben:

$$dv = \alpha(1 - 2\mu)dv$$

$$dv_1 = \alpha \frac{R^2(5 - 4\mu)}{R^2 - R_0^2} p_1 v_1,$$

woraus sich $\alpha$ und $\mu$, und demgemäss der kubische Kompressionskoeffizient $K$ bestimmen lässt. Die mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche ergaben an vier Cylindern:

| | $\mu$ | $\alpha$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 0·2538 | 0·000001604 | 0·000002369 |
| 2 | 0·2481 | 1603 | 2423 |
| 3 | 0·2534 | 1624 | 2403 |
| 4 | 0·2443 | 1580 | 2424 |
| | 0·2499 | 0·000001602 | 0·000002405 |

Der Verfasser beabsichtigt, in seinen Cylindern den absoluten Kompressionskoeffizienten des Quecksilbers zu bestimmen, wodurch jedenfalls einem dringenden Bedürfnisse abgeholfen würde. *W. O.*

---

**5. Verbrennungswärmen der Kamphersäuren** von Luginin (C. r. **107**, 624. 1888).

Rechte Kamphersäure 12406 *K*
Linke „ 12439 „

Die Zahlen können als gleich angesehen werden.

Verbindung beider (Kamphertraubensäure) 12523 *K*. Die Verbrennungswärme ist um rund 100 *K* grösser, als die der aktiven Säuren. Bei der Verbindung beider wird daher Wärme verbraucht. Der Verfasser behauptet unbegreiflicher Weise das Gegenteil. Kamphersäureanhydrid gab 12420 *K*. *W. O.*

---

**6. Dampfdrucke: neue Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur** von Ch. Antoine (C. r. **107**, 681. 1888). Bertrand hat gezeigt, dass eine Formel von der Gestalt $P = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^\alpha$ die Dampfdrucke gut darstellt. Durch

Betrachtung dieser, und einer von Dupré gegebenen Formel gelangt der Verfasser zu dem Ausdruck

$$log. P = A\left(D - \frac{1}{\theta}\right),$$

wo $A$ und $D$ Konstanten und $\theta$ die Temperatur, gezählt von einem für jeden Stoff zu bestimmende Anfangspunkte ist. Die Anwendung auf Wasser giebt eine recht gute Übereinstimmung.

Eine spätere Mitteilung (C. r. **107**, 778. 1888) enthält die Konstanten für eine Anzahl verschiedener Stoffe. *W. O.*

---

7. **Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure und die magnetische Drehung einiger ihrer Abkömmlinge** von W. H. Perkins (Journ. Chem. Soc. 1888, 695). Aus Weinsäure wurde mit Phosphorpentachlorid Chlorfumarsäurechlorid erhalten, welches mit Wasser Chlorfumarsäure giebt. Wird diese mit Chlorfumarsäurechlorid erhitzt, so destilliert Chlormaleïnsäureanhydrid über. Die magnetischen Drehungen der Ester wurden gefunden:

| | |
|---|---|
| Chlorfumarsäureäthylester | 11·377 |
| Chlormaleïnsäureäthylester | 10·915 |
| | 0·462 |

Zwischen Fumar- und Maleïnsäureäthylester ist der Unterschied 0·487, also nahe gleich. Das Anhydrid verhält sich abnorm, wie das Maleïnsäureanhydrid. *W. O.*

---

8. **Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure** von T. E. Thorpe und F. J. Hambly (Journ. Chem. Soc. 1888, 765). Das Molekulargewicht wurde zwischen 26° und 88° bestimmt und von 51·2 bis 20·6 veränderlich gefunden (für $HFl$ beträgt es 20·0). *W. O.*

---

9. **Die Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen und der Gemenge von Natrium- und Kaliumnitrat, Beziehungen zwischen Löslichkeit und Schmelzbarkeit** von Th. Carnelley und A. Thomson (Journ. Chem. Soc. 1888, 782). Alle Löslichkeitsbestimmungen sind bei 20° gemacht, nachdem zwei Stunden lang mittelst einer kleinen Maschine geschüttelt worden war.

Das allgemeine Ergebnis ist, dass die beiden oben genannten Eigenschaften bei isomeren Stoffen parallel gehen; die Reihe der Löslichkeit ist auch die der Schmelzbarkeit. Die Versuche der Verfasser beziehen sich auf *m*- und *p*-Nitranilin in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Äthyläther, Benzol, Toluol, Cumol, Chloroform, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff, sowie auf die gemengten Nitrate. Die Regel wird an den Litteraturangaben weiter geprüft. Dabei ergiebt sich, dass die Reihenfolge der Löslichkeit isomerer Säuren auch auf ihre Salze übergeht, was indess nicht ohne Ausnahmen ist. Die Reihenfolge der Löslichkeit isomerer Stoffe ist dieselbe bei verschiedenen Lösungsmitteln, sogar das Verhältnis der gelösten Mengen ist vom Lösungsmittel nahezu unabhängig. *W. O.*

---

# Über Verdampfung und Dissociation.

**Sechste Abhandlung.**

## Über den stetigen Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand bei allen Temperaturen.

Von

**William Ramsay** und **Sydney Young.**[1])

(Mit Tafel I bis III und einem Holzschnitt.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung[2]) wurde der Beweis für die Richtigkeit der Formel $p = bT - a$ geliefert, welche sowohl auf Gase wie Flüssigkeiten bei konstantem Volum Anwendung findet; darin bedeutet $p$ den Druck, $T$ die absolute Temperatur und $b$ und $c$ sind Konstanten, welche von der betreffenden Substanz und dem Volumen abhängen.

In diesem zweiten Teil werden die Zahlen für Methylalkohol (Phil. Trans. 178 A., 313), Äthylalkohol (Phil. Trans. I 1886, 123), Essigsäure (Trans. Chem. Soc. 1886, 790) und Stickstoffsuperoxyd (E. und L. Natanson, Wied. Ann. **27**, 606) geprüft. Die Zahlen für Methylalkohol beziehen sich nur auf den gasförmigen Zustand; bei Äthylalkohol sind die Bestimmungen seiner Kompressibilität im flüssigen Zustande zahlreicher als beim Äther, doch erstrecken sich die Messungen in der Nachbarschaft des kritischen Volumens nur über ein sehr begrenztes Temperaturintervall, so dass die Werte von $b$ und $a$ bei diesen Volumina etwas unsicher sind. Die Zahlen für Essigsäure reichen nur bis zu 280°, was weit unter der kritischen Temperatur liegt, während beim Stickstoffsuperoxyd der Druck 760 mm nicht übersteigt, und 150° die höchste untersuchte Temperatur ist.

Das Verhalten von Essigsäure und Stickstoffsuperoxyd kontrastiert mit dem der Alkohole, des Äthers und der Kohlensäure in sehr hervorstechen-

---

[1]) Von den Verfassern für diese Zeitschrift bearbeitet nach Phil. Mag. (5) **24**, 196 (1887). Deutsch von W. Nernst.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 433. (1887).

der Weise. Die Gleichung $p = bT - a$ gilt nicht, indem die Isochoren keine geraden Linien, sondern Kurven mit mehrfacher Krümmung sind.

Methylalkohol. Die Werte von $b$ wurden wie früher bestimmt, indem auf den Isothermen die Punkte gleichen Volums aufgesucht und graphisch die Isochoren konstruiert wurden. Die so erhaltenen angenäherten Werte von $b$ wurden dann korrigiert, indem man sie als Abscissen und die Reciproken der Volumina als Ordinaten auftrug. Die Werte für $a$ berechnete man nach der Gleichung $a = bT - p$, wobei der aus den Ablesungen bei jedem Volumen erhaltene Mittelwert als richtig angenommen wurde. Tabelle 1 enthält die Werte für $b$ und $a$ bei einer Anzahl Volumina, Tabelle 2 die bei diesen Volumina auf den Isothermen abgelesenen, sowie die nach der Formel $p = bT - a$ zurück berechneten Drucke.

Tabelle 1.

| Vol. | $b$ | log. $b$ | $a$ |
|---|---|---|---|
| ccm pro Gramm | | | |
| 7 | 626·5 | 2·79692 | 263430 |
| 8 | 569·0 | 2·75511 | 235370 |
| 9 | 509·0 | 2·70672 | 206290 |
| 10 | 452·5 | 2·65562 | 179090 |
| 11 | 405·3 | 2·60778 | 156660 |
| 12 | 365·0 | 2·56229 | 137810 |
| 14 | 299·0 | 2·47567 | 107460 |
| 16 | 248·5 | 2·39533 | 84730 |
| 18 | 211·0 | 2·32428 | 68364 |
| 20 | 184·8 | 2·26670 | 57474 |
| 25 | 139·8 | 2·14551 | 39724 |
| 30 | 112·5 | 2·05115 | 29834 |
| 40 | 80·0 | 1·90309 | 18913 |
| 50 | 62·0 | 1·79239 | 13401 |
| 70 | 43·5 | 1·63849 | 8631 |
| 100 | 26·95 | 1·43056 | 4092 |
| 135 | 18·95 | 1·27761 | 2398 |
| 170 | 14·50 | 1·06137 | 1624 |
| 200 | 12·00 | 1·07918 | 1187 |
| 240 | 9·65 | 0·98453 | 794 |
| 280 | 8·00 | 0·90309 | 455 |
| 340 | 6·30 | 0·79934 | 307 |
| 400 | 5·15 | 0·71181 | 159 |
| 450 | 4·57 | 0·65992 | 130 |

Tabelle 2.

| Vol. ccm pro Gramm | Temperaturen 240° | | 239.5° | | 239° | | 238° | | 236° | | 234° | | 232° | | 230° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 7 | 58220 | 57970 | 57700 | 57650 | 57280 | 57340 | 56660 | 56710 | 55250 | 55460 | 54200 | 54210 | | | | |
| 8 | 56660 | 56530 | 56260 | 56240 | 55930 | 55960 | 55330 | 55390 | 54050 | 54250 | 53190 | 53110 | 52060 | 51570 | | |
| 9 | 54990 | 54830 | 54580 | 54570 | 54240 | 54320 | 53790 | 53810 | 52640 | 52790 | 51910 | 51780 | 50800 | 50760 | 49630 | 49740 |
| 10 | 53200 | 53040 | 52860 | 52810 | 52600 | 52590 | 52040 | 52140 | 51180 | 51240 | 50390 | 50330 | 49430 | 49420 | 48370 | 48520 |
| 11 | 51390 | 51260 | 51160 | 51060 | 50870 | 50860 | 50320 | 50450 | 49640 | 49640 | 48780 | 48830 | 48000 | 48020 | 47040 | 47210 |
| 12 | 49450 | 49430 | 49380 | 49250 | 49150 | 49070 | 48610 | 48700 | 48070 | 47980 | 47190 | 47250 | 46530 | 46510 | 45710 | 45790 |
| 14 | 45980 | 45930 | | | 45670 | 45630 | 45260 | 45330 | 44800 | 44730 | 44150 | 44130 | 43620 | 43530 | 42930 | 42940 |
| 16 | 42800 | 42750 | | | 42570 | 42500 | 42190 | 42260 | 41780 | 41760 | 41250 | 41260 | 40840 | 40760 | 40200 | 40270 |
| 18 | 39920 | 39876 | | | 39660 | 39666 | 39400 | 39456 | 39000 | 39036 | 38600 | 38616 | 38250 | 38186 | 37740 | 37766 |
| 20 | 37360 | 37328 | | | 37110 | 37143 | 36900 | 36958 | 36600 | 36589 | 36205 | 36220 | 35940 | 35849 | 35400 | 35481 |
| 25 | 32000 | 31994 | | | 31810 | 31854 | 31670 | 31714 | 31440 | 31435 | 31120 | 31156 | 30900 | 30876 | 30600 | 30596 |
| 30 | 27845 | 27878 | | | 27805 | 27766 | 27630 | 27653 | 27420 | 27429 | 27200 | 27204 | 27000 | 26978 | 26795 | 26753 |
| 40 | 22065 | 22127 | | | 22000 | 22047 | 21930 | 21967 | 21820 | 21807 | 21650 | 21647 | 21510 | 21487 | 21375 | 21327 |
| 50 | 18380 | 18405 | | | | | | | | | | | | | 17820 | 17785 |
| 70 | 13590 | 13685 | | | | | | | | | | | | | 13210 | 13250 |
| 100 | 9690 | 9733 | | | | | | | | | | | | | 9460 | 9464 |
| 135 | 7300 | 7323 | | | | | | | | | | | | | 7180 | 7134 |
| 170 | 5800 | 5815 | | | | | | | | | | | | | 5679 | 5670 |
| 200 | 4960 | 4969 | | | | | | | | | | | | | 4856 | 4849 |
| 240 | 4153 | 4156 | | | | | | | | | | | | | 4064 | 4060 |
| 280 | 3558 | 3559 | | | | | | | | | | | | | 3494 | 3478 |
| 340 | 2921 | 2925 | | | | | | | | | | | | | 2873 | 2862 |
| 400 | 2491 | 2483 | | | | | | | | | | | | | 2442 | 2431 |
| 450 | 2211 | 2214 | | | | | | | | | | | | | 2178 | 2169 |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

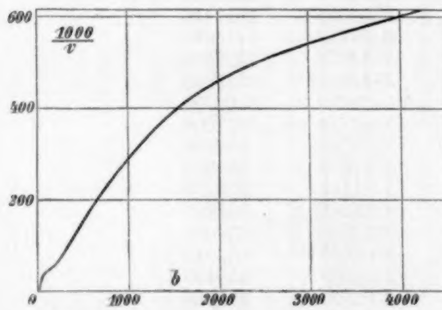
| Vol. ccm pro Gramm | Temperaturen 225° Abgel. | 225° Ber. | 220° Abgel. | 220° Ber. | 200° Abgel. | 200° Ber. | 180° Abgel. | 180° Ber. | 160° Abgel. | 160° Ber. | 120° Abgel. | 120° Ber. | 100° Abgel. | 100° Ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 10 | 46260 | 46260 | | | | | | | | | | | | |
| 11 | 45280 | 45180 | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 43980 | 43960 | 42000 | 42140 | | | | | | | | | | |
| 14 | 41400 | 41440 | 39810 | 39950 | | | | | | | | | | |
| 16 | 38990 | 39020 | 37740 | 37780 | | | | | | | | | | |
| 18 | 36740 | 36716 | 35660 | 35656 | | | | | | | | | | |
| 20 | 34600 | 34556 | 33660 | 33633 | | | | | | | | | | |
| 25 | 29970 | 29897 | 29210 | 29198 | | | | | | | | | | |
| 30 | 26200 | 26191 | 25700 | 25629 | 23790 | 23379 | 20600 | 21129 | | | | | | |
| 40 | 20960 | 20927 | 20620 | 20527 | 19060 | 18927 | 17140 | 17327 | | | | | | |
| 50 | | | | | 15980 | 15925 | 14600 | 14685 | | | | | | |
| 70 | | | | | 11980 | 11945 | 11140 | 11075 | 10240 | 10205 | | | | |
| 100 | | | | | 8640 | 8655 | 8200 | 8117 | 7605 | 7577 | | | | |
| 135 | | | | | 6520 | 6565 | | | 5830 | 5808 | | | | |
| 170 | | | | | 5221 | 5235 | | | 4696 | 4655 | 4056 | 4075 | | |
| 200 | | | | | 4467 | 4489 | | | 4040 | 4009 | 3522 | 3529 | | |
| 240 | | | | | 3748 | 3770 | | | 3404 | 3375 | 2999 | 2999 | | |
| 280 | | | | | 3229 | 3239 | | | 2939 | 2919 | 2605 | 2599 | 2405 | 2439 |
| 340 | | | | | 2670 | 2673 | | | 2435 | 2421 | 2172 | 2169 | 2022 | 2043 |
| 400 | | | | | 2274 | 2277 | | | 2079 | 2071 | 1863 | 1865 | 1740 | 1762 |
| 450 | | | | | 2024 | 2030 | | | 1860 | 1849 | 1665 | 1666 | 1565 | 1575 |

Äthylalkohol. Aus den Isothermen, welche durch die Punkte liefen, mittelst derer die experimentellen Bestimmungen der Kompressibilität der Flüssigkeit dargestellt wurden, erhielt man die Isobaren; die Isochoren wurden für Volumina unter 3 ccm pro Gramm aus den Isobaren konstruiert. Für Volumina zwischen 3 ccm und 12 ccm pro Gramm wurden die Isochoren aus den Isothermen konstruiert, während man für grössere Volumina die wirklichen Beobachtungen benutzte; der Fehler infolge der Ausdehnung des Messgefässes (höchstens 0·15%) blieb hier unberücksichtigt.

Tabelle 3.

| Volum | $b$ | log $b$ | $a$ |
|---|---|---|---|
| ccm pro Gramm | | | |
| 1·4 | 6295 | 3·79900 | 2376800 |
| 1·45 | 5725 | 3·75778 | 2270060 |
| 1·5 | 5250 | 3·72016 | 2164680 |
| 1·55 | 4800 | 3·68124 | 2041900 |
| 1·6 | 4410 | 3·64444 | 1925370 |
| 1·65 | 4075 | 3·61013 | 1817760 |
| 1·7 | 3750 | 3·57403 | 1702370 |
| 1·75 | 3490 | 3·54283 | 1608180 |
| 1·8 | 3240 | 3·51054 | 1511410 |
| 1·85 | 3000 | 3·47712 | 1413870 |
| 1·9 | 2795 | 3·44638 | 1327920 |
| 1·95 | 2600 | 3·41497 | 1242030 |
| 2·0 | 2435 | 3·38650 | 1168030 |
| 2·1 | 2150 | 3·33244 | 1037000 |
| 2·2 | 1940 | 3·28780 | 938360 |
| 2·3 | 1765 | 3·24674 | 854080 |
| 2·4 | 1640 | 3·21484 | 793230 |
| 2·6 | 1435 | 3·15685 | 691280 |
| 2·74 | 1330 | 3·12385 | 638080 |
| 3·0 | 1170 | 3·06819 | 556040 |
| 3·5 | 977 | 2·98989 | 456490 |
| 4·0 | 842 | 2·92531 | 386810 |
| 4·5 | 741 | 2·86982 | 334710 |
| 5 | 662 | 2·82086 | 294080 |
| 6 | 556 | 2·74507 | 240150 |
| 7 | 484 | 2·68484 | 204010 |
| 8 | 428·5 | 2·63195 | 176650 |
| 9 | 381 | 2·58092 | 153610 |
| 10 | 341·2 | 2·53301 | 134650 |
| 12 | 276·5 | 2·44169 | 104590 |
| 14·28 | 221 | 2·34439 | 79460 |
| 18·25 | 155 | 2·19033 | 50530 |
| 22·13 | 113·7 | 2·05576 | 33080 |
| 26·08 | 88·4 | 1·94645 | 23120 |
| 30·0 | 72·1 | 1·85793 | 17030 |
| 37·8 | 52·4 | 1·71933 | 10470 |
| 53·45 | 34·2 | 1·53403 | 5400 |
| 76·6 | 22·6 | 1·35411 | 2902 |
| 108·2 | 15·3 | 1·18469 | 1565 |
| 131·7 | 12·7 | 1·10382 | 1282 |
| 170·5 | 9·6 | 0·98227 | 886 |
| 484 | 3·3 | 0·51851 | 204 |

Die beobachteten und berechneten Drucke für flüssigen Alkohol sind verglichen, indem das die Kompressibilität der Flüssigkeit darstellende Diagramm mitgeteilt ist; die berechneten Drucke sind durch Sternchen, die beobachteten durch Kreise bezeichnet (Tafel I). Die Werte von $b$ und $a$ für bestimmte Volumina zwischen 1·4 ccm und 484 ccm pro Gramm finden sich in Tabelle 3; sie sind auf demselben Wege wie beim Methylalkohol erhalten worden. Die Kurven, welche die Beziehung von $b$ zum reciproken Wert des Volumens darstellen, sind sowohl beim Äthylalkohol wie beim Äther auffällig. Die für den ersteren Körper




befindet sich beistehend. Sie ist gleichbedeutend mit dem ersten Ausdruck in der Formel von Clausius und van der Waals $\frac{RT}{v-\beta}$, doch kann augenscheinlich ihre Gestalt nicht so einfach dargestellt werden. Die Kurve für Äther ist ähnlicher Form und die Kurven für $a$ zeigen ähnliche Krümmungen. Tab. 5 und 6 enthalten die Vergleichung des gefundenen und berechneten Drucks für Volumina zwischen 3 ccm und 12 ccm und über 12 ccm pro Gramm.

Tabelle 4.

| Vol. ccm pro Gramm | Temperaturen 246° | | 244.35° | | 243.55° | | 243.1° | | 242° | | 238° | | 236° | | 234° | | 232° | | 230° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. | Abg. | Ber. |
| | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 3·5 | 50180 | 50580 | 49100 | 48950 | 48400 | 48060 | 47640 | 47730 | | | | | | | | | | | | |
| 4·0 | 50000 | 50190 | 48960 | 48790 | 48270 | 48120 | 47610 | 47740 | | | | | | | | | | | | |
| 4·5 | 49840 | 49870 | 48730 | 48640 | 48180 | 48050 | 47520 | 47720 | | | | | | | | | | | | |
| 5·0 | 49480 | 49500 | 48350 | 48400 | 48110 | 47880 | 47300 | 47580 | 46970 | 46850 | | | | | | | | | | |
| 6·0 | 48420 | 48410 | 47460 | 47490 | 46670 | 46800 | 46210 | 46190 | 45210 | 45080 | | | | | | | | | | |
| 7·0 | 47060 | 47180 | 46320 | 46380 | 45760 | 45780 | 45270 | 45250 | 44350 | 44280 | 43400 | 43310 | | | | | | | | |
| 8·0 | 45500 | 45740 | 44920 | 45030 | 44440 | 44500 | 43030 | 44030 | 43220 | 43170 | 42450 | 42310 | 41600 | 41460 | 40640 | 40600 | | | | |
| 9·0 | 43860 | 44130 | 43350 | 43500 | 42930 | 43020 | 42550 | 42600 | 41880 | 41840 | 41210 | 41080 | 40470 | 40320 | 39690 | 39560 | 38860 | 38790 | 38050 | 38030 |
| 10·0 | 42130 | 42430 | 41680 | 41870 | 41350 | 41440 | 40990 | 41070 | 40420 | 40390 | 39800 | 39900 | 39150 | 39020 | 38480 | 38340 | 37810 | 37660 | 37110 | 36980 |
| 12·0 | 38700 | 38910 | 38320 | 38460 | 38050 | 38110 | 37780 | 37810 | 37270 | 37250 | 36780 | 36700 | 36250 | 36150 | 35710 | 35600 | 35130 | 35040 | 34550 | 34490 |

Tabelle 5.

| Temperaturen | Volumina | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 14.28 ccm pro Gramm | | 18.25 ccm pro Gramm | | 22.13 ccm pro Gramm | | 26.08 ccm pro Gramm | | 30.0 ccm pro Gramm | | 37.8 ccm per Gramm | |
| | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | |
| | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. |
| ° | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 246 | 34928 | 35240 | 29929 | 29915 | 25936 | 25931 | — | — | 20430 | 20390 | 16817 | 16726 |
| 244·35 | 34657 | 34870 | 29891 | 29658 | 25664 | 25651 | — | — | 20269 | 20270 | 16704 | 16639 |
| 243·1 | 34546 | 34600 | 29438 | 29465 | 25570 | 25600 | — | — | 20158 | 20180 | 16611 | 16573 |
| 242·0 | 34093 | 34360 | 29372 | 29295 | 25554 | 25476 | — | — | 20216 | 20101 | 16566 | 16516 |
| 241·0 | 34150 | 34130 | 29277 | 29139 | 25482 | 25361 | — | — | 20013 | 20029 | 16535 | 16463 |
| 240·0 | 33900 | 33910 | 29037 | 28985 | 25303 | 25248 | — | — | 19959 | 19957 | 16500 | 16410 |
| 239·0 | 33890 | 33690 | 28785 | 28830 | 25262 | 25134 | — | — | 20000 | 19885 | 16408 | 16359 |
| 238 | 33767 | 33470 | 28746 | 28675 | 24988 | 25021 | — | — | 19910 | 19813 | 16322 | 16306 |
| 237 | 33338 | 33250 | 28612 | 28520 | 24980 | 24907 | — | — | 19802 | 19748 | 16336 | 16254 |
| 236 | 33106 | 33030 | 28371 | 28365 | 24872 | 24794 | — | — | 19694 | 19669 | 16249 | 16202 |
| 234 | 32721 | 32590 | 27740 | 28055 | 24504 | 24566 | — | — | 19458 | 19524 | 16135 | 16097 |
| 232 | 32091 | 32140 | 27448 | 27745 | 24100 | 24338 | — | — | 19108 | 19380 | 15759 | 15992 |
| 230 | 31636 | 31700 | 27144 | 27435 | 23827 | 24111 | 21190 | 21345 | 19082 | 18975 | 15733 | 15887 |
| 225 | 30601 | 30600 | 26546 | 26660 | 23365 | 23543 | 20809 | 20903 | 18729 | 18875 | 15436 | 15625 |
| 220 | 29632 | 29490 | — | — | 22964 | 22975 | — | — | 18355 | 18515 | 15214 | 15363 |
| 210 | — | — | 24723 | 24335 | 21992 | 21837 | 19769 | 19577 | 17899 | 17794 | 14912 | 14839 |
| 200 | — | — | — | — | 20814 | 20700 | — | — | 17140 | 17073 | 14444 | 14315 |
| 190 | — | — | — | — | — | — | 17846 | 17809 | 16364 | 16352 | 13805 | 13791 |
| 180 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 13183 | 13267 |

Tabelle 5 (Fortsetzung).

| Temperaturen | Volumina | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 53.45 ccm pro Gramm | | 76.6 ccm pro Gramm | | 106.2 ccm pro Gramm | | 131.7 ccm pro Gramm | | 170.5 ccm pro Gramm | | 484 ccm pro Gramm | |
| | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | | Drucke | |
| | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. | Abgel. | Ber. |
| ° | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 246 | 12381 | 12350 | — | — | — | — | 5276 | 5309 | 4091 | 4096 | — | — |
| 244·35 | 12313 | 12293 | — | — | — | — | 5259 | 5288 | 4090 | 4080 | — | — |
| 243·1 | 12260 | 12251 | 8793 | 8762 | 6332 | 6331 | — | — | 4053 | 4069 | — | — |
| 242·0 | 12238 | 12213 | — | — | — | — | 5216 | 5258 | 4062 | 4058 | — | — |
| 241·0 | 12207 | 12179 | — | — | — | — | 5212 | 5246 | 4055 | 4048 | — | — |
| 240·0 | 12188 | 12145 | — | — | — | — | 5198 | 5233 | 4046 | 4039 | — | — |
| 239·0 | 12161 | 12111 | — | — | — | — | 5185 | 5220 | 4029 | 4029 | — | — |
| 238 | 12087 | 12076 | 8673 | 8647 | 6274 | 6253 | — | — | 4030 | 4020 | — | — |
| 237 | 12094 | 12042 | 8676 | 8624 | — | — | — | — | 4022 | 4010 | — | — |
| 236 | 12073 | 12008 | 8669 | 8602 | 6249 | 6223 | — | — | 4029 | 4000 | — | — |
| 234 | 11969 | 11940 | 8628 | 8556 | 6210 | 6192 | — | — | 3999 | 3981 | — | — |
| 232 | — | — | — | — | 6089 | 6161 | — | — | 3935 | 3962 | — | — |
| 230 | 11635 | 11803 | — | — | — | — | — | — | 3898 | 3943 | — | — |
| 225 | 11488 | 11632 | 8251 | 8353 | 5968 | 6055 | — | — | 3863 | 3895 | — | — |
| 220 | 11366 | 11461 | 8168 | 8240 | 5916 | 5978 | — | — | 3823 | 3847 | — | — |
| 210 | 11193 | 11119 | — | — | — | — | 4873 | 4852 | — | — | — | — |
| 200 | 10863 | 10777 | — | — | — | — | 4758 | 4725 | — | — | — | — |
| 190 | 10553 | 10435 | — | — | — | — | 4647 | 4598 | — | — | — | — |
| 180 | — | — | — | — | 5400 | 5366 | — | — | — | — | — | — |
| 170 | 9704 | 9751 | 7131 | 7110 | 5261 | 5213 | — | — | — | — | — | — |
| 160 | 9254 | 9409 | 6915 | 6884 | 5105 | 5060 | 4272 | 4217 | — | — | — | — |
| 150 | — | — | 6632 | 6658 | 4933 | 4907 | 4128 | 4090 | — | — | — | — |
| 140 | — | — | — | — | 4749 | 4754 | 3978 | 3963 | — | — | — | — |
| 130 | — | — | — | — | — | — | 3838 | 3836 | — | — | — | — |
| 120 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2942 | 2887 | — | — |
| 110 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1062 | 1060 |
| 100 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1026 | 1027 |
| 90 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 993 | 994 |

Da die Werte für *a* und *b* in der Nähe des kritischen Volumens wegen des sehr kleinen Temperaturintervalls (in einigen Fällen nur 3°) unsicher sind, so darf es nicht überraschen, wenn der Dampfdruck bei 220°, welcher durch das Ziehen einer Linie in der Weise bestimmt wurde, dass die beiden von ihr und der geschlängelt verlaufenden Isotherme eingeschlossenen Flächen gleich waren, um drei Prozent von dem thatsächlich beobachteten abweicht.

Essigsäure. Die Volume von 1 g und die jeder Isotherme entsprechenden Drucke finden sich in Tabelle 6. Hiernach wurden Kurven gezeichnet und die Drucke, welche sich auf gleiche Volumina beziehen, auf den Isothermen aufgesucht; diese Drucke stehen in Tabelle 7.

Tabelle 6.

| Temp. 50° | |
|---|---|
| Druck | Vol. von 1 g |
| mm | ccm |
| 13·4 | 15100 |
| 15·4 | 13300 |
| 16·95 | 11979 |
| 18·2 | 10640 |
| 21·0 | 9325 |
| 24·15 | 8000 |
| 26·5 | 7101 |
| 30·0 | 6214 |
| 34·9 | 5329 |
| 51·35 | 3567 |
| Temp 78·4° | |
| 18·8 | 14550 |
| 19·3 | 14760 |
| 20·95 | 13320 |
| 21·1 | 13250 |
| 21·85 | 12430 |
| 22·85 | 11980 |
| 23·35 | 12000 |
| 23·45 | 11550 |
| 24·9 | 10660 |
| 27·0 | 9774 |
| 27·15 | 9760 |
| 27·3 | 9858 |
| 29·3 | 8868 |
| 31·8 | 7962 |
| 32·7 | 7833 |
| 35·85 | 7092 |
| 40·15 | 6217 |
| 42·05 | 6075 |
| 46·4 | 5326 |
| 52·9 | 4631 |
| 54·35 | 4441 |

| Temp. 78·4° (Forts.) | |
|---|---|
| Druck | Vol. von 1 g |
| mm | ccm |
| 63·2 | 3865 |
| 66·75 | 3553 |
| 71·7 | 3281 |
| 87·2 | 2670 |
| 91·2 | 2496 |
| 101·25 | 2220 |
| 106·6 | 2132 |
| 121·5 | 1826 |
| 124·65 | 1782 |
| 125·3 | 1767 |
| 141·3 | 1519 |
| 151·7 | 1421 |
| 157·75 | 1375 |
| 164·2 | 1306 |
| 172·25 | 1243 |
| 180·8 | 1175 |
| 191·75 | 1066 |
| Temp. 92° | |
| 20·45 | 14650 |
| 24·55 | 11990 |
| 30·58 | 9325 |
| 39·35 | 7105 |
| 51·1 | 5329 |
| 66·45 | 4000 |
| 75·65 | 3515 |
| 96·8 | 2649 |
| 104·2 | 2440 |
| 135·8 | 1825 |
| 138·6 | 1792 |
| 170·5 | 1403 |
| 181·05 | 1327 |

| Temp. 92° (Forts.) | |
|---|---|
| Druck | Vol. von 1 g |
| mm | ccm |
| 234·9 | 982 |
| 268·4 | 843 |
| Temp. 105·1° | |
| 21·85 | 15150 |
| 31·9 | 10210 |
| 53·6 | 5782 |
| 74·65 | 4005 |
| 83·45 | 3590 |
| 91·4 | 3110 |
| 106·3 | 2721 |
| 126·3 | 2220 |
| 150·4 | 1823 |
| 155·4 | 1778 |
| 186·2 | 1431 |
| 199·75 | 1334 |
| 232·6 | 1123 |
| 286·5 | 884·6 |
| 298·6 | 841·5 |
| 337·4 | 729·3 |
| 422·4 | 561·0 |
| 460·35 | 504·9 |
| Temp. 117·95° | |
| 75·75 | 4488 |
| 85·35 | 3871 |
| 163·5 | 1868 |
| 210·45 | 1403 |
| 256·4 | 1121 |
| 328·6 | 841·5 |
| 386·1 | 701·3 |
| 467·1 | 561·0 |

Tabelle 6 (Fortsetzung).

| Druck | Vol. von 1 g |
|---|---|
| **Temp. 117·95° (Forts.)** | |
| mm | ccm |
| 601·8 | 420·8 |
| 632·5 | 392·7 |
| 676·8 | 364·7 |
| **Temp. 118·2°** | |
| 24·1 | 15100 |
| 29·1 | 12430 |
| 36·65 | 9769 |
| 44·0 | 7984 |
| 55·3 | 6217 |
| 69·25 | 4885 |
| 84·05 | 4010 |
| 88·6 | 3782 |
| 121·5 | 2664 |
| 172·6 | 1781 |
| 224·2 | 1335 |
| 319·0 | 876·6 |
| 391·9 | 689·2 |
| 433·6 | 611·0 |
| **Temp. 132·9°** | |
| 101·7 | 3591 |
| 132·7 | 2665 |
| 174·5 | 1969 |
| 214·9 | 1546 |
| 285·2 | 1122 |
| 360·4 | 851·3 |
| 470·7 | 617·1 |
| 700·2 | 391·3 |
| 747·6 | 364·7 |
| **Temp. 147·6°** | |
| 88·5 | 4516 |
| 133·9 | 2805 |
| 181·6 | 2045 |
| 225·1 | 1627 |
| 263·5 | 1352 |
| 341·8 | 1010 |
| 427·9 | 785·4 |
| 507·0 | 645·2 |
| 602·5 | 533·0 |
| 729·7 | 420·8 |
| **Temp. 162·5°** | |
| 95·9 | 4460 |
| 134·3 | 3142 |
| 183·8 | 2244 |
| 274·0 | 1459 |
| 373·1 | 1038 |

| Druck | Vol. von 1 g |
|---|---|
| **Temp. 162·5° (Forts.)** | |
| mm | ccm |
| 450·5 | 841·5 |
| 526·7 | 701·3 |
| 640·3 | 561·0 |
| 729·5 | 476·9 |
| **Temp. 184·1°** | |
| 98·05 | 4654 |
| 140·7 | 3223 |
| 188·2 | 2384 |
| 242·9 | 1823 |
| 336·8 | 1290 |
| 425·7 | 1010 |
| 520·4 | 813·5 |
| 666·4 | 617·2 |
| 791·6 | 504·9 |
| **Temp. 162·5°** | |
| 1413 | 217·1 |
| 1523 | 197·3 |
| 1616 | 184·1 |
| 1777 | 164·0 |
| 1907 | 150·5 |
| 2049 | 137·3 |
| 2128 | 130·6 |
| 2212 | 124·0 |
| 2291 | 117·4 |
| 2390 | 110·7 |
| 2456 | 104·1 |
| **Temp. 183·7°** | |
| 1630 | 216·8 |
| 1764 | 197·0 |
| 1876 | 183·8 |
| 2066 | 163·8 |
| 2299 | 143·7 |
| 2599 | 123·8 |
| 2993 | 103·9 |
| 3511 | 84·17 |
| 3733 | 77·64 |
| **Temp. 200°** | |
| 1780 | 216·8 |
| 1984 | 190·5 |
| 2341 | 157·1 |
| 2852 | 123·9 |
| 3679 | 90·75 |
| 4452 | 71·14 |
| 5178 | 58·15 |

| Druck | Vol. von 1 g |
|---|---|
| **Temp. 240°** | |
| mm | ccm |
| 2139 | 217·5 |
| 2389 | 191·1 |
| 2851 | 157·6 |
| 3512 | 124·2 |
| 4578 | 91·02 |
| 5612 | 71·36 |
| 6604 | 58·33 |
| 8043 | 45·27 |
| 9006 | 38·72 |
| 10295 | 32·16 |
| 11930 | 25·60 |
| **Temp. 279·85°** | |
| 20669 | 15·82 |
| 21043 | 15·34 |
| 21444 | 14·86 |
| 21762 | 14·38 |
| 22147 | 13·90 |
| 22565 | 13·42 |
| 22993 | 12·93 |
| 23383 | 12·44 |
| 23907 | 11·95 |
| 24075 | 11·70 |
| 24260 | 11·46 |
| **Temp. 280·4°** | |
| 2400 | 217·5 |
| 2475 | 211·1 |
| 2556 | 204·5 |
| 2639 | 197·9 |
| 2731 | 191·3 |
| 2824 | 184·6 |
| 3284 | 157·7 |
| 4085 | 124·4 |
| 5383 | 91·12 |
| 6661 | 71·44 |
| 8742 | 51·87 |
| 11048 | 38·77 |
| 12742 | 32·20 |
| 15105 | 25·63 |
| 18496 | 19·04 |
| 20693 | 15·74 |
| 21848 | 14·42 |
| 23433 | 12·44 |

Tabelle 7.

| Vol. | 50° | 78·4° | 92° | 105·1° | 118·1° | 132·9° | 147·6° | 162·5° | 184·1° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ccm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 15000 | 13·85 | 18·7 | 20·0 | 22·0 | 24·3 | | | | |
| 8000 | 24·00 | 32·25 | 35·15 | 39·65 | 43·9 | | | | |
| 4000 | 45·45 | 60·4 | 66·55 | 75·1 | 83·65 | 93·0 | 97·7 | 106·0 | 114·7 |
| 2000 | — | 111·0 | 124·9 | 140·3 | 155·0 | 171·5 | 185·5 | 204·5 | 221·5 |
| 1000 | — | 205·0 | 231·2 | 257·5 | 284·5 | 315·2 | 345·0 | 385·0 | 430·0 |
| 500 | — | — | — | 469·7 | 517·5 | 563·0 | 635·0 | 700·5 | 802·5 |

Tabelle 7 (Fortsetzung).

| Vol. | 162·5° | 183·7° | 200° | 240° | 280° |
|---|---|---|---|---|---|
| ccm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 220 | 1405 | 1610 | 1755 | 2115 | 2380 |
| 150 | 1910 | 2225 | 2435 | 2985 | 3440 |
| 100 | 2545 | 3080 | 3400 | 4235 | 4962 |
| 80 | — | 3670 | 4055 | 5105 | 6030 |
| 60 | — | — | 5057 | 6465 | 7750 |

Stickstoffsuperoxyd. Die betreffendenden Zahlen stehen in Tabelle 8 und 9.

Tabelle 8.

| Temp. — 12·6° | | Temp. 73·7° | | Temp. 99·8° (Forts.) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Druck | Vol. von 1 g | Druck | Vol. von 1 g | Druck | Vol. von 1 g |
| mm | ccm | mm | ccm | mm | ccm |
| 115·4 | 1648 | 49·65 | 9214 | 658·31 | 705·5 |
| | | 64·75 | 7017 | 675·38 | 687·7 |
| Temp. 0° | | 67·72 | 6754 | 732·51 | 629·7 |
| | | 107·47 | 4184 | | |
| 37·96 | 6235 | 164·59 | 2701 | Temp. 117·91° | |
| 86·57 | 2539 | 302·04 | 1420 | 58·24 | 8972·3 |
| 172·48 | 1208 | 504·14 | 816·8 | | |
| 250·66 | 808·1 | 633·27 | 635·9 | Temp. 129·9° | |
| Temp. 21° | | Temp. 99·8° | | 35·99 | 15076 |
| | | | | 66·94 | 8100 |
| 491·60 | 479·8 | 11·73 | 41542 | 78·73 | 6892 |
| 516·96 | 453·0 | 23·22 | 20993 | 104·77 | 5182 |
| 556·50 | 419·4 | 34·80 | 13929 | 152·46 | 3568 |
| 619·17 | 360·6 | 57·35 | 8468 | 169·71 | 3194 |
| | | 79·57 | 6067 | 247·86 | 2186 |
| Temp. 49·7° | | 89·67 | 5408 | 297·95 | 1823 |
| | | 108·65 | 4454 | 550·29 | 980·1 |
| 26·8 | 15585 | 116·58 | 4156 | | |
| 93·75 | 4144 | 142·29 | 3402 | Temp. 151·4° | |
| 182·7 | 2008 | 202·24 | 2375 | 117·98 | 4869 |
| 261·4 | 1354 | 371·27 | 1277 | 475·41 | 1210 |
| 497·75 | 651 | 520·98 | . 900 | 666·22 | 861·1 |

Tabelle 9.

| Volumina | — 12·6° | 0° | 49·7° | 73·7° | 99·8° | 129·9° | 151·4° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ccm | mm | mm | mm | mm | mm | mm | mm |
| 16000 | — | — | 26·3 | — | 30·0 | 34·5 | |
| 8000 | — | 30·7 | 50·8 | 56·5 | 61·2 | 68·8 | |
| 4000 | — | 58·5 | 96·2 | 112·5 | 121·2 | 136·0 | 146·3 |
| 2000 | 97·0 | 110·0 | 183·7 | 220·0 | 241·0 | 271·3 | 294·0 |
| 1000 | — | 204·2 | 353·0 | 422·5 | 473·5 | 540·0 | 573·5 |

Die Isochoren für Essigsäure und Stickstoffsuperoxyd unterscheiden sich wesentlich von denen für die Alkohole, Äther und Kohlensäure, denn sie sind mehrfach gekrümmte Kurven und keine geraden Linien. Wenn wir für obige Körper die Isochoren unter der Annahme, dass die Formeln respektive $C_2H_4O_2$ und $NO_2$ und die Dampfdichten überall konstant seien, konstruieren, so werden dieselben die eines idealen Gases sein, nämlich Gerade, welche vom absoluten Nullpunkt der Temperatur und des Druckes ausgehen. Nun werden die einem Volum $v$ des einfachen Moleküls $C_2H_4O_2$ oder $NO_2$ entsprechenden Isochoren die gleichen sein, wie sie gemäss der Formel $C_4H_8O_4$ oder $N_2O_4$ dem Volum $\frac{v}{2}$ zukommen würden. Wenn thatsächlich bei den Molekülen $C_4H_8O_4$ und $N_2O_4$ mit steigender Temperatur Zerfall in die einfacheren Moleküle $C_2H_4O_2$ und $NO_2$ stattfindet, während das Volum konstant bleibt, so müssen die nach den Versuchsergebnissen für beide Substanzen gezeichneten Isochoren zwischen denen liegen, welche den beiden Formeln entsprechen (oder, was auf das gleiche herauskommt, zwischen denen, welche den Volumina $v$ und $2v$ für die einfacheren Formeln entsprechen), und bei hohen Temperaturen mit den Isochoren für die niedere Formel und bei niederen Temperaturen mit denen für die höhere Formel zusammenfallen. In Tafel III Fig. 1 befinden sich die Isochoren für Essigsäure, und in Tafel II Fig. 1 die für Stickstoffsuperoxyd. Linie $AB$ (Tafel III) stellt die Isochore für 2000 ccm $C_2H_4O_2$ pro Gramm wie für ein vollkommenes Gas gezeichnet dar, während $EF$ die Isochore für 2000 ccm $C_4H_8O_4$ pro Gramm, ebenfalls wie für ein vollkommenes Gas gezeichnet (oder für 4000 ccm $C_2H_4O_2$), bedeutet. Linie $CD$ bringt die beobachteten Beziehungen zwischen Temperatur und Druck von einem Gramm Essigsäure in 2000 ccm zum Ausdruck. Es ist eine mehrfach gekrümmte Kurve, die nach $B$ hin verlängert die Linien $AB$ berühren und in sie übergehen und, nach $E$ hin weitergezeichnet, vielleicht mit $EF$ zusammenfallen würde. Bei diesen grossen Volumina ist es beinahe sicher, dass die Dampfdichte bei hohen Temperaturen merklich normal wird; bei

niederen Temperaturen hingegen kann es der Kondensation zufolge nicht bewiesen werden, ob die Molekularformel $C_4H_8O_4$, d. h. ob $CD$ mit $EF$ zusammenfallen wird.[1])

Auf Tafel III Fig. 2 sind die analogen Beziehungen für Äther dargestellt. Bei grossen Volumina, 4000 und 1000 ccm pro Gramm, liegen die beobachteten Punkte auf den theoretischen Isochoren, indem sich Äther merklich als vollkommenes Gas erweist. Bei kleinerem Volumen hingegen fallen die Linien, welche durch die den wirklichen Beobachtungen entsprechenden Punkte gehen, unter die theoretischen, sind aber nicht völlig ihnen parallel. Wenn sie völlig gerade wären, würden sie jene bei ausserordentlich hohen Temperaturen und Drucken schneiden. Die physikalische Bedeutung hiervon ist, dass Äther bei konstantem Volum und auf genügend hohe Temperaturen gebracht, die theoretische Dampfdichte annimmt, welche dann später unter die normale sinkt. Die Thatsache, dass überall bei hohen Drucken der Druck kleiner als der für ein normales Gas berechnete ist, muss der allgemeinen Attraktion der Moleküle oder ihrer Kohäsion zugeschrieben werden, während die beschleunigte Zunahme des Drucks mit steigender Temperatur damit erklärt werden kann, dass man bei einem theoretischen Gase die Zusammenstösse im Mittelpunkte eines jeden Moleküls vor sich gehend annimmt, dass man also das Volum jedes Moleküls gleich Null setzt. Bei einem wirklichen Gase hingegen, welches aus Molekülen bestimmter Grösse besteht, finden die Zusammenstösse in einigem Abstande vom Zentrum der Moleküle statt, das Zusammentreffen wird daher zahlreicher, die Zunahme des Drucks beschleunigt. Dass die Dampfdichte bei kleinem Volumen und sehr hohen Drucken unter die normale sinken muss, erhellt aus der Thatsache, wonach die Dampfdichte bei konstanter Temperatur umgekehrt wie das Produkt $pv$ sich ändert. Wenn aber das Volum klein wird, so nimmt es mit wachsendem Druck immer langsamer ab bis zu einer Grenze, welche von dem wirklichen Volum der Moleküle abhängt, unter welches der vom Gase eingenommene Raum nicht sinken kann; für den anwendbaren Druck giebt es keine Grenze. Daher wird mit beständigem Ansteigen des Drucks das Produkt $pv$ mehr und mehr zunehmen und die Dampfdichte sich vermindern, bis sie unter die theoretische sinkt.

Die Beziehung zwischen $\frac{pv}{T}$ und dem Druck beim Äther ist mit Hilfe unserer Gleichung für einige Isothermen berechnet und in Tafel II Fig. 2 gezeichnet. Der Wert von $\frac{pv}{T}$ für ein Normalgas ist als Einheit genommen;

---

[1]) Vgl. die folgende Notiz über $N_2O_4$.

nach der Richtung der Kurven zu schliessen, würden sie bis zu noch höheren Drucken verlängert Werte von $\frac{pv}{T} > 1$ anzeigen. Dieser Zustand ist von Natterer und Amagat erreicht worden, als sie sogenannte permanente Gase bei Temperaturen über den kritischen Punkt komprimierten.

Mit Hilfe unserer Gleichung kann man diese Kurven bis zu dem bei niederen Temperaturen nicht realisierbaren Fall verfolgen, wo der Druck negativ wird. Bei 150° ist ein Beispiel dafür gegeben. Es ist einleuchtend, dass alle Isothermen, welche negative Drucke einschliessen, sich einander beim Nullpunkt des Drucks und der Grösse $\frac{pv}{T}$ schneiden und eine Schleife in dem negativen Gebiet bilden werden.

Wir können nicht die Vermutung von Wroblewski[1]) bestätigen, wonach die Minima von $pv$ gegen $p$ eingetragen eine mit der des Dampfdrucks gemeinsame Kurve bilden. Sie wird von der Dampfdruckkurve im kritischen Punkt geschnitten, verläuft aber nahezu gemeinsam mit der von den Drucken gebildeten Kurve, welche den unteren Spitzen der geschlängelt verlaufenden Isothermen (s. ersten Teil dieser Abhandlung) entsprechen. Der Minimumwert von $pv$ liegt wahrscheinlich nicht bei den diesen Spitzen entsprechenden, sondern bei etwas niederen Volumina; bei höheren Temperaturen ist es teilweise der Fall.

Zum Schluss möge noch betont werden, dass die Beziehungen von $a$ und $b$ in unserer Formel zum Volum offenbar keineswegs so einfach sind, wie es in den Gleichungen von van der Waals, Clausius oder Sarrau zum Ausdruck gelangt.

---

[1]) Wiener Monatshefte 1886, S. 383.

# Über Verdampfung und Dissociation.

Siebente Abhandlung.

## Studium der thermischen Eigenschaften einer Mischung von Äthylalkohol und Äther.

Von

**William Ramsay und Sydney Young.**[1]

(Mit Tafel IV bis VI.)

Der Zweck der hier mitgeteilten Untersuchung besteht darin, das Verhalten einer Mischung zweier, auf einander chemisch nicht wirkender stabiler Substanzen mit demjenigen einer stabilen Flüssigkeit einerseits und einer dissociierbaren Flüssigkeit, wie Stickstoffdioxyd oder Essigsäure, andererseits zu vergleichen.

Die benutzten Apparate und Methoden sind bereits beschrieben.[2] Die Konstanten, welche man bestimmte, waren 1) die Volumina von einem Gramm Substanz im gasförmigen und flüssigen Zustande unter sehr verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, einschliesslich der Kompressibilität der Flüssigkeit, 2) die Volumänderung beim Mischen der beiden Substanzen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken; diese Bestimmung geschah in einigen Fällen direkt, doch gewöhnlich durch Rechnung.

Bei einer Mischung dieser Flüssigkeiten giebt es keinen eigentlichen Dampfdruck, weil der Druck vom relativen Volum der Flüssigkeit und des Dampfes abhängt. Dies zeigt sich deutlich bei den Isothermen auf Tafel IV. Es ist daher nicht möglich, die Volumina gesättigten Dampfes, die „orthobarischen“ Volumina des Dampfes, wie wir sie genannt haben, oder die orthobarischen Volumina der Flüssigkeit zu bestimmen. Die Volumina von einem Gramm der Mischung wurden bei Temperaturen zwischen 20° und 275° und unter Drucken zwischen 1 Atmosphäre bis zu 54000 mm Quecksilber ermittelt.

Die Kontraktion einer Mischung von Alkohol und Äther im molekularen Verhältnis betrug — direkt bestimmt — 0·728 (0·725 und 0·731)

---

[1]) Von den Verfassern für diese Zeitschrift bearbeitet nach Trans. Chem. Soc. 755 (1887), deutsch von W. Nernst.

[2]) Phil. Trans. Teil I, 57.

Prozent. Bei 210° wurde die Kontraktion der wirklich angewendeten Mischung (63 Molekülprozente Alkohol und 37 Molekülprozente Äther) angenähert in folgender Weise bestimmt. Eine fast völlige Trennung liess sich ermöglichen, indem man das Volum so gross wie möglich machte und den unteren Teil der Röhre erhitzte, während der obere abgekühlt wurde. Eine Art fraktionierter Destillation ging in der Röhre vor sich, und als wieder die ganze Röhre auf 210° gebracht und das Volum verkleinert worden war, liess sich nicht nur ein schwacher Meniskus auf der Oberfläche der Flüssigkeit erkennen, sondern auch an der Vereinigungsstelle der beiden heterogenen Flüssigkeiten. Eine völlige Mischung liess sich dadurch bewerkstelligen, dass bis zur vollständigen Kondensation des Dampfes das Volum verkleinert und der obere Teil der Röhre abgekühlt wurde. Infolge der so erzeugten heftigen Konvektionsströme senkte sich der Meniskus an der Trennungsfläche von Alkohol und Äther und verschwand schliesslich. Die Wirkung dieses Verfahrens ist auf dem Diagramm Tafel V gezeichnet, wo deutlich erkennbar das Volumen bei Trennung der Flüssigkeiten sehr gewachsen ist. In der folgenden Tabelle, welche nur wenige von den erhaltenen Resultaten enthält, stehen die zur Kompression der Flüssigkeit auf gleiches Volum unter den verschiedenen Umständen nötigen Drucke.

| Volum von 1 g in ccm | Drucke in mm. | | |
|---|---|---|---|
| | Grösste Trennung | Teilweise Trennung | Völlige Mischung |
| 2·2877 | 40570 | 38490 | 35520 |
| 2·2607 | 41340 | 39450 | 36670 |

Da man die Volumina von 1 g Äther, Alkohol und der Mischung innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Druckes und die Zusammensetzung der Mischung kannte, so liess sich die Volumänderung bei konstantem Druck innerhalb dieser Grenzen berechnen. Über die prozentige Änderung des Volums bei drei konstanten Drucken, 50000, 40000 und 5000 mm, haben wir Tabellen[1]) mitgeteilt. Der erste liegt über dem kritischen Druck des Alkohols, Äthers und der Mischung; der zweite unter dem des Alkohols, aber über dem des Äthers und der Mischung; der dritte unter dem von allen dreien. Im ersten Fall beruhen die Vergleichungen sämtlich auf experimentellen Daten; im zweiten nimmt ein Teil der Isobaren von Alkohol die geschlängelte, charakteristische Form des stetigen Überganges vom flüssigen in den gasförmigen Zustand an, und zwischen 231° und 236° sind für jede Temperatur drei Volume der homogenen Substanz möglich, welche wir mit Hülfe der Gleichung

---

[1]) l. c. 775.

$p = bT - a$ berechneten. Bei 5000 mm Druck versuchten wir die Änderung des Volums nur im gasförmigen Zustand zu berechnen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der zitierten Abhandlung tabelliert und graphisch auf Tafel VI dargestellt. Bei hohen Drucken findet bei Mischung der Substanzen bis zu Temperaturen etwa unter 220° und über 275° Kontraktion statt; bei den dazwischenliegenden Temperaturen tritt Ausdehnung und zwar bis zu über 100 % ein. Bei einem Druck von 5000 mm haben wir nur Ausdehnung beobachtet. Dieselbe war am grössten, wenn infolge der Volumzunahme eine der Flüssigkeiten aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand sich verwandelte; doch selbst über den kritischen Punkt liess sich eine ähnliche, doch nicht so grosse Ausdehnung beobachten.

Isochoren. Dieselben befinden sich auf Tafel IV und VI dargestellt. Sie wurden für die Flüssigkeiten nach den Isobaren gezeichnet, welche ihrerseits aus den Isothermen (Tafel IV) erhalten worden sind. Für Volumina von 1·32 bis 2·7 ccm pro Gramm scheinen sie innerhalb weiter Grenzen des Druckes gerade Linien zu sein. Doch wenn das Volum wächst und wir zum gasförmigen Zustand gelangen, beginnen die Isochoren, die wir direkt aus den Isothermen konstruierten, Krümmung zu zeigen, welche bei jedem Volum zunimmt, wenn wir uns dem Kondensationspunkt nähern, doch wahrscheinlich bei höheren Temperaturen verschwinden würde. Die Dampfdrucke werden nicht durch gerade Linien dargestellt, von den Isochoren wie bei reinen stabilen Substanzen geschnitten, doch mittelst eines Streifens, der deutlich von den Isochoren selbst gebildet ist. Die Krümmung der Isochoren muss, wenn sie existiert, bei kleinen Volumina (flüssigen) ganz plötzlich eintreten; bei grossen (gasförmigen) stuft sie sich hingegen ab. Ob in Wirklichkeit die Isochoren den Dampfdruckstreifen schneiden können, diese Frage vermochten wir nicht zu entscheiden. Bei reinen Flüssigkeiten ist dieser Fall zu realisieren, denn wenn aus denselben die Luft völlig ausgetrieben ist, kann der Druck weit unter den Dampfdruck gebracht werden, ehe die Flüssigkeit siedet; dies war nicht bei der Mischung möglich, obwohl dieselbe, so weit wir urteilen konnten, luftfrei war.

Es soll betont werden, dass der Schluss von Wroblewski, wonach die Isochoren (Isopyknen), nachdem sie sich der Dampfdruckkurve genähert haben, parallel mit ihr laufen, anwendbar für Mischungen zu sein scheint, jedoch für reine Flüssigkeiten keine Gültigkeit besitzt.

---

# Das Molekulargewicht von Stickstoffdioxyd.

Von

**William Ramsay.**

Es hat sich als nicht möglich herausgestellt, mit Hülfe einer Dampfdichtebestimmung zu entscheiden, ob der Grenzwert des Molekulargewichts durch die Formel $(NO_2)_2$ oder $(NO_2)_n$, wo $n > 2$ ist, auszudrücken ist.

Daher wurde die von Raoult ersonnene Methode angewendet. Als Lösungsmittel diente reine Essigsäure, auf welche Stickstoffdioxyd nicht einwirkt. Es wurden wechselnde Mengen von diesem Körper benutzt. Eine Zunahme von 0·92% bis 9% Stickstoffdioxyd in Essigsäurelösung übte auf die Versuchsergebnisse keinen beträchtlichen Einfluss aus. Die Resultate von fünf Versuchen waren:

Molekulargewicht 92·11, 92·07, 93·18, 90·29, 95·87; es entspricht 92 der Formel $N_2O_4$.

Hieraus ist zu schliessen, dass das höchste erreichbare Molekulargewicht 92 und dass die Formel des Stickstoffdioxyds $N_2O_4$ ist. Es scheint daher, als ob die doppelt gekrümmte Isochore des Stickstoffdioxyds, auf welche in der vorhergehenden Abhandlung hingewiesen wurde, tangential die theoretische Isochore für das Molekulargewicht 92 berühren würde, wenn man sie experimentell so weit verfolgen könnte. (Vgl. S. 60.)

# Einige Bemerkungen zu H. Biltzs Abhandlung über die Molekulargrösse des Schwefels.

Von

**W. Ramsay.**

Jeder Chemiker, welcher sich für Dissociationsfragen interessiert, muss Herrn Biltzs Versuchen über die Dampfdichte des Schwefels[1]) mit grossem Interesse gefolgt sein. Die Arbeit ist sehr wertvoll; doch wage ich die Meinung zu äussern, dass die gezogenen Schlüsse nicht ganz aus den Versuchen zu begründen sind, und zwar aus folgenden Gründen:

Es sei zugegeben, dass die Dampfdichte des Schwefels bei einer Temperatur von etwa 800° keine Haltestelle zeigt, sondern mit Erniedrigung der Temperatur allmählich zunimmt. Darüber werde ich später einige Bemerkungen machen. Doch ist dies gerade das Verhalten der Essigsäure und der Untersalpetersäure, wie Herr Biltz, S. 943, richtig bemerkt. Es handelt sich also darum, ob die Essigsäure und die Untersalpetersäure irgend eine Grenze zeigen, nämlich bei einem verdoppelten oder verdreifachten Molekulargewicht, oder ob die Dichte im Gegenteil sich grenzenlos vermehrt, wenn sie bei einer immer abnehmenden Temperatur bestimmt wird.

In dem vorstehenden Auszug einer von Herrn Young und mir in dem Philosophical Magazine ([5] 24, 196) veröffentlichten Abhandlung wird aus unseren Arbeiten über die Essigsäure und aus den sehr sorgfältigen Versuchen des Herrn Natanson mit der Untersalpertersäure ein Beweis gegeben werden, dass die mit einer abnehmenden Temperatur wachsende Dampfdichte dieser zwei Substanzen durch Bildung von verdoppelten Molekülen, nämlich von $C_4 H_8 O_4$ und $N_2 O_4$, verursacht ist; und dass es auch sehr unwahrscheinlich sei, dass grössere Molekülkomplexe existieren könnten. Und im Journal of the Chemical Society (1888, 621)[2]) habe ich gezeigt, dass die Raoultsche Methode, auf die Untersalpetersäure angewendet, ein Molekulargewicht von 92, also $N_2 O_4$ andeutet. Die Untersalpetersäure ist dann allerdings flüssig, doch halte ich die Raoultsche

[1]) Diese Zeitschr. 2, 920. 1888.

[2]) Siehe die vorstehende Notiz.

Methode für eine wahre Dampfdichtebestimmungsmethode, denn die Moleküle sind bei diesem Verfahren weit von einander getrennt, obgleich in einer Flüssigkeit gelöst.

Wenn dieser Schluss als berechtigt für die Untersalpersäure erscheint, da er durch zwei ganz unabhängige Versuchsarten bewiesen worden ist, so darf man wohl annehmen, dass die grössere Dampfdichte der Essigsäure, welche betreffs ihrer Dampfdichte eine vollkommene Analogie mit der Untersalpetersäure zeigt, auch mit dem Gegenwert von $C_4H_8O_4$-Molekülen im Zusammenhang steht; und dass, wenn es nur möglich wäre, die Dampfdichte der Essigsäure bei einer genügend niedrigen Temperatur zu bestimmen, sie keiner grösseren Formel als $C_4H_8O_4$ entsprechen würde. Unter der unrichtigen Annahme also, dass die von Herrn Biltz in dieser Zeitschrift **2**, S. 940 gegebene Kurve eine reguläre sei, konnte man keineswegs schliessen, dass die Molekel des Schwefels nicht durch eine bestimmte Zahl, etwa $S_8$, darzustellen ist. Es könnte wohl sein, dass unter genügend niedrigen Drucken und bei korrespondierend niedrigen Temperaturen das grössere Molekulargewicht ein konstantes wird.

Nun wollen wir die Kurve auf S. 940 näher betrachten. Es sind blos zwei Temperaturen, bei denen eine grössere Anzahl Versuche nach dem Dumasschen Verfahren gemacht worden ist: die erste Reihe bei 510°, die zweite bei 606°. Bei 487·4° liegen zwei Bestimmungen vor; bei 580·9° auch zwei, bei den übrigen bloss eine für jede Temperatur. Nun variieren die einzelnen Bestimmungen bei 518° zwischen 6·8 und 7·46, also etwa 8 Prozent. Bei 606° giebt es auch eine Differenz von etwa 15 Prozent, nämlich zwischen 4·49 und 5·27; bei 487·4° beträgt die Differenz mehr als 5 Prozent. Nun beträgt die ganze Differenz zwischen den Molekulargewichten von $S_5$ und $S_6$, welche sich mit der oben angeführten Differenz von 15 Prozent vergleichen lässt, etwa 16·6 Prozent. Solcher Unregelmässigkeiten wegen darf man also die Lage der Kurve für keine festgestellte halten.

Die Schwierigkeiten solcher Versuche sind wohl bekannt; ich möchte wohl der letzte sein, ihre Wichtigkeit zu beeinträchtigen; doch halte ich es für keineswegs bewiesen, dass der Schwefel nicht als $S_6$ existiert; Herrn Biltzs Versuche geben bloss die Veranlassung zu vermuten, dass vielleicht noch kompliziertere Molekeln, möglicherweise $S_8$ oder $S_{10}$ zu existieren im stande sind. Doch braucht man noch weitere Versuche, ehe die Frage als abgeschlossen zu betrachten ist.

# Über die Absorption von Wasserstoff durch Metalle.

Von

**Dr. Max Thoma.**

(Mit Fig. 1, 2, 4, 5, 7, 8 als Tafel VII, VIII und mit Fig. 3 u. 6 im Text.)



## A. Palladium.

### I.

### Einleitung.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Hofrat Prof. Dr. Sohncke im physikalischen Kabinet der technischen Hochschule zu München durchgeführt. Der Zweck der Arbeit sollte zunächst das weitere Studium der Volumänderungen sein, welche das Palladium bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoff und Entladung erfährt.

Das Vermögen des Palladiums, Wasserstoff in grossen Mengen zu absorbieren, wurde zuerst von Graham[1]) beobachtet. Beim Erkalten aus dem heissen Zustande findet eine bedeutende Absorption statt,[2]) wenn Palladium mit Wasserstoffgas in Berührung gebracht wird. Mit Leichtigkeit wird dieses Metall in hoher Temperatur vom Wasserstoff durchdrungen, wie Graham[3]) durch einen Versuch mit einer rotglühenden Palladiumröhre zeigte, durch welche Wasserstoffgas geleitet wurde. Am grössten aber fand er die Absorption, wenn das Palladium als Kathode

1) Graham, Über das Verhalten des Wasserstoffes zum Palladium, Pogg. Ann. 16, 317. 1869. 2) Wöhler, Lieb. Ann. 184; 130.

3) Graham, Proc. Roy. Soc. 15, 223; 16, 429; 17, 212 und 500.

im Voltameter benützt wird. So behandelt, nahm es über sein 900faches Volumen Wasserstoffgas auf.

Beetz[1]) fand ein Durchwandern von Wasserstoff durch Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auf der einen Seite Wasserstoff elektrolytisch entwickelt wurde. Es geschah durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Zink in konzentrierter Zinkvitriollösung und der anderen vor jeder elektrolytischen Einwirkung geschützten Seite des Palladiumbleches vor und nach dem Schliessen des elektrolysierenden Stromes. Er benützte dabei dieselbe Versuchsanordnung, wie sie schon von Root[2]) für Platinblech verwendet wurde.

Bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoff zeigt ein Palladiumdraht stets eine beträchtliche Längenausdehnung, bei der Entladung durch Ausglühen, oder durch Sauerstoffentwickelung an demselben eine Zusammenziehung unter das ursprüngliche Mass, die im ersten Falle nach Graham so gross werden kann, wie die vorausgegangene Ausdehnung.

Zur Bestimmung der Volumvergrösserung durch die Beladung benützte ich eine circa 30 mm weite Glasröhre, welche unten durch einen Kork von geringer Höhe dicht verschlossen wurde. Dieser wurde so weit in die Röhre eingedrückt, dass sie am unteren Ende noch auf einige Millimeter frei war. Durch den Kork war der Palladiumdraht, in welcher Form das Palladium ausschliesslich angewendet wurde, sowie der als Anode dienende Platindraht gezogen. Beide Drähte waren am unteren Ende zu einer Öse aufgedreht, und durch diese war ein kurzer Glasstab gesteckt, welcher an der unteren Schnittfläche der Röhre seine Auflage hatte, so dass beim Anspannen des Palladiumdrahtes keine Verschiebung eintreten konnte. Anode und Kathode waren parallel gespannt. An dem freien Ende des Palladiumdrahtes wurde ein dünner Kupferdraht mittels einer Klemmschraube befestigt. Dieser führte über eine Rolle und wurde am anderen Ende, aus welchem der Strom austrat, durch ein Gewicht von einem Kilogramm angespannt. In dem Hilfsdrahte war oberhalb der Klemmschraube eine feine Marke eingeritzt, deren Verschiebung während der Beladung durch ein Skalenmikroskop von 31·5-facher Vergrösserung gemessen wurde. Dieses Skalenmikroskop diente auch zur Bestimmung des Durchmessers der verwendeten Palladiumdrähte. Beide Enden des Palladiumdrahtes waren mit einer Schellackschicht überzogen, um die Einwirkung der Elektrolyse auf das Stück zwischen den beiden Isolie-

[1]) Beetz, Sitzungsber. der bayer. Akad. d. Wissensch. 1878, S. 157.
[2]) Root, Berl. Ber. 1876, S. 217.

rungen zu beschränken. Die Länge des blanken Drahtteiles wurde durch Ausspannen auf einem Lineale, unter Benutzung einer Lupe gemessen. Als Zersetzungsflüssigkeit diente bei allen Versuchen im Verhältnis von 1:20 verdünnte Schwefelsäure. Der ganze Apparat schliesslich war in einem eisernen Gestell befestigt.

## II.
### Ausdehnung bei der Beladung.

Die beim ersten Versuche der elektrolytischen Einwirkung ausgesetzte Länge des Palladiums betrug 198·5 mm. Der Durchmesser, als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen, ergab sich zu 0·492 mm. Als Stromquelle diente eine aus vier Daniellschen Elementen gebildete Batterie. Vor Beginn des Versuches wurde der Palladiumdraht so lange dem Einflusse der Streckung durch das Kilogrammgewicht überlassen, bis sich die elastische Nachwirkung sicher vollzogen hatte. Das Palladium hatte sich nach 24-stündiger Beladung mit Wasserstoff um 7·45 mm ausgedehnt, was eine prozentuale Verlängerung von 3·76 mm ausmacht. Der Durchmesser hatte sich dabei von 0·492 mm auf 0·511 mm, also um 0·019 mm vergrössert. Dies entspricht in Hundert 3·84 mm.

Die Volumvergrösserung des Palladiums fand somit bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoff nach allen Richtungen hin gleichmässig statt.

Die hier gefundene Ausdehnung übersteigt die von Graham gefundene um Bedeutendes. Dies hat seinen Grund darin, dass jener Forscher annahm, das Palladium sei mit Wasserstoff vollständig beladen, wenn sich Wasserstoff an der Elektrode in sichtbaren Blasen entwickelte. Ferner wurde bei den Versuchen Grahams keine Rücksicht auf die Stromstärke genommen. Dieselbe ist von Einfluss auf den Grad der Beladung, wie später noch ausgeführt werden wird.

## III.
### Zusammenzug bei der Entladung.

Die eigentümliche Erscheinung des Zusammenziehens eines mit Wasserstoff gesättigten Palladiumdrahtes hat Graham bei der Entladung eines solchen gesättigten Drahtes durch Ausglühen beobachtet. Die Verkürzung betrug in einem Falle das Doppelte der vorhergegangenen Ausdehnung. Es war also eine absolute Verkleinerung der Länge gegen den Anfangszustand erfolgt. Bei Wiederholung des Versuches mit demselben Palladiumdrahte zeigte sich jedoch keine bestimmte Regelmässigkeit. Fer-

ner fand er diesen Zusammenzug geringer, wenn er den Wasserstoff im Palladium durch Stromumkehr entfernte, ohne jedoch die auf solche Weise hervorgebrachten Zusammenzüge einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Zur weiteren Verfolgung des durch Sauerstoffentwickelung am beladenen Palladium hervorgebrachten Zusammenzuges stellte ich zwei Versuchsreihen an. In allen Fällen wurde die Beladung so lange fortgesetzt, bis keine weitere Verlängerung, also keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Der zu Versuchsreihe I benutzte Draht hatte eine Länge von 141 mm, und einen Durchmesser von 0·498 mm, während in Versuchsreihe II bei demselben Durchmesser die Länge 80 mm betrug. Die Resultate beider Versuchsreihen sind in nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1.

| Versuchs-Nr. | Verlängerung | | Verkürzung | Absolute Längen-abnahme |
|---|---|---|---|---|
| | Millimeter | Prozent | Millimeter | Millimeter |
| I | 4·12 | 2·92 | 5·55 | 1·43 |
| II | 4·40 | 3·12 | 3·00 | — |
| III | 3·60 | 2·57 | 4·22 | 0·62 |
| IV | 4·70 | 3·33 | 2·35 | — |

Tabelle 2.

| Versuchs-Nr. | Verlängerung | | Verkürzung | Absolute Längen-abnahme |
|---|---|---|---|---|
| | Millimeter | Prozent | Millimeter | Millimeter |
| I | 2·88 | 3·55 | 2·54 | — |
| II | 1·70 | 2·12 | 2·39 | 0·69 |
| III | 1·83 | 2·28 | 2·60 | 0·77 |
| IV | 2·57 | 3·21 | 2·95 | 0·38 |
| V | 2·55 | 3·19 | 2·84 | 0·29 |

Die Verlängerungen sind entsprechend der Reihenfolge der Versuche in Spalte II sowohl in Millimetern als auch in Prozenten aufgeführt. Die Spalte III zeigt die erfolgten Verkürzungen durch die Stromumkehr, während die letzte Spalte die absolute Längenabnahme in Millimetern, d. h. die Zusammenzüge unter das ursprüngliche Mass des reinen Palladiums, enthält. Wo solche nicht eingetreten sind, ist es in der entsprechenden

Zeile gekennzeichnet. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigen, dass die absolute Längenabnahme nicht die Grösse erreicht, wie sie von Graham durch Ausglühen erhalten wurde. Vergleicht man die Längenabnahmen jeder Versuchsreihe unter sich, so findet man, dass sie mit der Anzahl der Beladungen geringer werden, ohne jedoch eine bestimmte Regelmässigkeit aufzuweisen. Wahrscheinlich ist die Lockerung des Drahtes durch das Ausglühen und das zugleich stattfindende Austreten des Wasserstoffes grösser als beim Entladen durch Sauerstoffentwickelung. Ein Ausglühen des Drahtes vor der Beladung änderte die Verhältnisse nicht.

Der in der zweiten Versuchsreihe benutzte Draht wurde einer mikroskopischen Prüfung unterzogen. Im reinen Zustande erschien er vollständig dicht. Nach der fünften Entladung dagegen war er in seiner Struktur gänzlich verändert. Der Draht zeigte bedeutende Längs- und Querrisse. Dabei war seine Oberfläche etwa so porös geworden, wie die von Kohlenstäben für Bogenlampen. Ein anderer Palladiumdraht erschien nach der ersten Beladung ebenso dicht, wie im reinen Zustande.

## IV.

### Verhältnis der Ausdehnung zur aufgenommenen Wasserstoffmenge.

Bei der Anwendung sehr kleiner Stromstärken zur Beladung wird lange Zeit aller abgeschiedene Wasserstoff vom Palladium absorbiert, während das durch einen stärkeren Strom entwickelte Gas schon in verhältnismässig kurzer Zeit nicht mehr ganz von der Elektrode aufgenommen werden kann. Da die Ausdehnung bei der Beladung nach allen Richtungen hin gleichmässig stattfindet, so liefert die Verfolgung der Längenausdehnung bei der Beladung durch einen Strom von konstanter Stärke ein einfaches Mittel, zu untersuchen, in welchem Verhältnisse die Längenausdehnungen zu den absorbierten Wasserstoffvolumina stehen, solange alles Wasserstoffgas von der Kathode aufgenommen wird. Hierüber wurden zwei Versuche angestellt. Die Stromstärke wurde bei diesen und allen übrigen Versuchen durch ein im Nebenschluss geschaltetes Wiedemannsches Galvanometer gemessen. Die Resultate beider Versuche sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Die erste Spalte enthält die Zeit der Beladung in Minuten, die zweite die jeweilige gesamte Ausdehnung in Skalenteilen des Mikroskopes (31·5 pro 1 Millimeter), während die letzte Spalte die pro Minute sich berechnende Ausdehnung in Skalenteilen enthält.

Tabelle 3.

| Zeit in Minuten | Ausdehnung in Skalenteilen | Ausdehnung in 1 Minute |
|---|---|---|
| 15 | 0·4 | 0·027 |
| 290 | 8·2 | 0·028 |
| 350 | 9·6 | 0·028 |
| 1350 | 37·2 | 0·028 |
| 1370 | 37·8 | 0·028 |
| 1410 | 39·0 | 0·028 |

Tabelle 4.

| Zeit in Minuten | Ausdehnung in Skalenteilen | Ausdehnung in 1 Minute |
|---|---|---|
| 5 | 5·2 | 1·04 |
| 10 | 10·4 | 1·04 |
| 15 | 15·3 | 1·02 |
| 20 | 20·8 | 1·04 |
| 25 | 26·0 | 1·04 |
| 30 | 31·4 | 1·04 |

Die Beladung wurde in beiden Fällen nur so lange fortgesetzt, bis Wasserstoffblasen an der Kathode sichtbar wurden. Während bei dem ersten Versuche, wobei eine Stromstärke von 0·001 Ampère angewendet wurde, der gesamte entwickelte Wasserstoff 24 Stunden lang vom Palladium verzehrt wurde, traten beim zweiten Versuche, bei einer Stromstärke von 0·06 Ampère schon nach einer halben Stunde Wasserstoffblasen auf. Die pro Minute berechneten Ausdehnungen zeigen in beiden Fällen unter sich vollkommene Übereinstimmung, mit Ausnahme des ersten Wertes in Tabelle 3 und des dritten in Tabelle 4. Diese geringen Abweichungen dürften lediglich auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein. Es ist daher die Ausdehnung des Palladiums bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoff durch einen konstanten Strom, solange alles Wasserstoffgas absorbiert wird, proportional der Zeit. Da nun aber in gleichen Zeiten bei konstanter Stromstärke gleiche Mengen abgeschieden werden, so geht hieraus direkt hervor: die Ausdehnungen sind proportional den aufgenommenen Wasserstoffmengen. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der von Graham gefundenen Thatsache, dass das Hydrogenium im Palladium seine Dichte mit der Stärke der Beladung nicht merklich ändert.

Diese Untersuchung erstreckte sich nur auf Palladium, welches nicht vollständig mit Wasserstoffgas gesättigt war. Teilt man ihm eine stärkere Beladung mit, so sättigt es sich zunächst, und kann in diesem Zustande bekanntlich Monate lang unter luftfreiem Wasser, absolutem Alkohol und Äther aufbewahrt werden, ohne Wasserstoffgas abzugeben. [1])

Bei weiterer Beladung geht das Palladium in den übersättigten Zustand über. Der Übergangspunkt vom gesättigten in den übersättigten

[1]) Boettger, Chem. Centralbl. 1874, S. 226.

Zustand soll im Nachfolgenden mit dem Worte „Sättigungsgrenze“ bezeichnet werden. In diesem übersättigten Zustande besitzt das Palladium die Eigenschaft, selbständig beträchtlich Wasserstoffgas zu entwickeln, sobald der elektrolysierende Strom geöffnet wird. Diese selbständige Wasserstoffentwickelung dauert so lange fort, bis die Sättigungsgrenze erreicht ist.

## V.

### Volumänderungen des übersättigten Palladiums.

Die bisherigen Untersuchungen über das Verhalten des Wasserstoffes zum Palladium beschränkten sich lediglich auf die Wasserstoffaufnahme bis zur Sättigungsgrenze. Ich machte es mir zur Aufgabe, diesen übersättigten Zustand einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Die Aufnahme des Wasserstoffes über die Sättigungsgrenze findet ebenfalls unter Ausdehnung, die selbständige Wasserstoffabgabe unter Verkürzung des Palladiumdrahtes statt. Es handelte sich nun zunächst zu untersuchen, im welchem Verhältnisse diese Ausdehnung zur Verkürzung steht. Um Palladium in gerade gesättigtem Zustande zu haben, wurde ein Draht von 140 mm Länge so lange beladen, bis er beim Öffnen des Stromes Wasserstoffgas entwickelte. Die Ausdehnung betrug 4·39 mm. Die bei der selbständigen Wasserstoffabgabe eingetretene Verkürzung betrug 0·85 mm. Bei einer Länge von 143·54 mm war somit das Palladium in gerade gesättigtem Zustande. Durch zwei weitere Beladungen wurden nun dem Drahte verschiedene Wasserstoffmengen zugeteilt. Im ersten Falle war:

Ausdehnung = 26·7 Skalenteile = 0·847 mm
Verkürzung = 26·5 „ = 0·841 „
Differenz + 0·006 mm.

Beim zweiten Versuche ergab sich:

Ausdehnung = 29·5 Skalenteile = 0·93 mm
Verkürzung = 29·0 „ = 0·92 „
Differenz + 0·01 mm.

**Der übersättigte Palladiumdraht verkürzte sich somit bei der vollständigen Wasserstoffentwickelung um ebensoviel, als er sich bei der Übersättigung ausgedehnt hatte.** Ein Zusammenzug unter das ursprüngliche Mass des gesättigten Drahtes findet nicht statt, wie es analog bei der Entladung von gesättigtem Palladium durch

Ausglühen oder Sauerstoffentwickelung eintritt. Dieser Umstand gab ein einfaches Mittel an die Hand zu untersuchen, ob die Streckung des Drahtes während der Wasserstoffentwickelung die Verkürzung beeinflusse. Bei letzteren beiden Versuchen war die Belastung des Drahtes 1 Kilogramm. Ein weiterer Versuch, wobei 0·5 Kilogramm als Belastungsgewicht genommen wurde, ergab folgende Ausdehnungen und Verkürzungen:

Ausdehnung = 35·3 Skalenteile = 1·123 mm
Verkürzung = 35·5 „ = 1·127 „

Differenz — 0·004 mm.

Die Veränderung der Streckung innerhalb dieser Grenzen änderte daher die Gleichheit von Ausdehnung und Verkürzung nicht. Die selbständige Wasserstoffentwickelung dauerte in allen Fällen etwa 24 Stunden und wurde dann als beendigt betrachtet, wenn durch eine Lupe kein Entweichen von Wasserstoffbläschen mehr wahrgenommen werden konnte.

## VI.

### Zusammenhang zwischen der Stromstärke und dem Übersättigungsgrade.

Die Verkürzung des übersättigten Palladiumdrahtes trat nicht nur ein, wenn der Strom geöffnet wurde, sondern auch dann, wenn man die Stromstärke verkleinerte. Diese Wahrnehmung machte ich bei der Vertauschung einer Batterie von vier gegen eine solche von drei Daniell-schen Elementen, während der Beladung. Dabei war nicht etwa die elektromotorische Kraft der neuen Batterie so gering, dass durch die grössere elektromotorische Kraft der Zersetzungszelle eine Stromumkehr erfolgt wäre, wodurch Sauerstoff am Palladium sich entwickelte, so dass hierdurch eine Verkürzung eingetreten wäre. Die Stromesrichtung war nach wie vor dieselbe, wovon man sich durch Einschalten einer Tangentenbussole in den Stromkreis überzeugte. Es musste sohin vielmehr die Stärke des elektrolysierenden Stromes von Einfluss auf den Übersättigungsgrad des Palladiums sein.

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Um die Beladung des Palladiumdrahtes von allen Seiten her möglichst gleichmässig zu bewerkstelligen, wurden zwei neben dem Palladiumdraht parallel gespannte Platindrähte als Anode verwendet. Da es bei kleinen Stromstärken sehr lange währte, bis keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, so wurde zur Erlangung möglichst konstanter Ströme eine aus 12 Meidinger-Elementen gebildete Batterie gewählt.

Die einzelnen Elemente waren in drei Gruppen zu je vier Elementen parallel geschaltet. Auf diese Weise liess sich die Beladung bei einem Widerstande von etwa 2000 Ohm im Schliessungskreise für eine Stromstärke von 0·001 Ampère vier Tage lang fortsetzen, ohne dass Schwankungen in der Stromstärke eintraten. Nachstehende Tabellen 5 und 6 enthalten die Resultate dieser Versuchsreihen. Der in Tabelle 5 verwendete Draht hatte eine Länge von 155·0 mm, der in Tabelle 6 verwendete Draht eine Länge von 139·0 mm. In Tabelle 5 sind die jeweiligen Verlängerungen über das ursprüngliche Mass des reinen Palladiums für die betreffenden Stromstärken bei der succesiven Stromsteigerung eingetragen. Ferner enthält sie in der letzten Zeile die Verlängerung, welche das Palladium in gerade gesättigtem Zustande besitzt. Sie wurde erhalten, nachdem das Palladium durch Öffnen des Stromes den über die Sättigungsgrenze aufgenommenen Wasserstoff vollständig abgegeben hatte. Tabelle 6 enthält die bei jeder Stromstärke vorhandene Ausdehnung über das ursprüngliche Mass sowohl während der allmählichen Stromsteigerung als auch während der Stromverminderung.

Tabelle 5.

| Stromstärke | Ausdehnungen | | |
|---|---|---|---|
| | Skalenteile | Millimeter | Prozente |
| 0·001 | 114·0 | 3·62 | 2·34 |
| 0·005 | 129·5 | 4·11 | 2·65 |
| 0·01 | 137·5 | 4·37 | 2·82 |
| 0·02 | 139·5 | 4·43 | 2·86 |
| 0·04 | 141·7 | 4·50 | 2·90 |
| 0·08 | 144·5 | 4·59 | 2·96 |
| 0·10 | 146·5 | 4·65 | 3·00 |
| 0·12 | 148·0 | 4·70 | 3·03 |
| 0 | 102·5 | 3·25 | 2·10 |

Tabelle 6.

| Stromstärke | Stromsteigerung | | | Stromverminderung | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Skalenteile | Millimeter | Prozente | Skalenteile | Millimeter | Prozente |
| 0 | — | — | — | 79·9 | 2·54 | 1·82 |
| 0·002 | — | — | — | 90·2 | 2·86 | 2·05 |
| 0·005 | 93·5 | 2·97 | 2·13 | 94·9 | 3·01 | 2·16 |
| 0·01 | 98·3 | 3·12 | 2·24 | 99·4 | 3·15 | 2·26 |
| 0·02 | 103·0 | 3·27 | 2·36 | 101·4 | 3·22 | 2·31 |
| 0·03 | 105·4 | 3·35 | 2·40 | 104·3 | 3·31 | 2·37 |
| 0·04 | 106·3 | 3·37 | 2·42 | 105·8 | 3·36 | 2·41 |
| 0·05 | 106·8 | 3·39 | 2·43 | 106·9 | 3·38 | 2·42 |
| 0·06 | 107·4 | 3·41 | 2·44 | 107·3 | 3·41 | 2·44 |
| 0·07 | 108·1 | 3·43 | 2·46 | 107·9 | 3·42 | 2·45 |
| 0·08 | 108·9 | 3·46 | 2·48 | 108·5 | 3·44 | 2·47 |
| 0·09 | 109·5 | 3·48 | 2·50 | 109·2 | 3·45 | 2·48 |
| 0·10 | 109·7 | 3·48 | 2·50 | 109·7 | 3·48 | 2·50 |

Die totalen Verlängerungen weichen in beiden Versuchen wesentlich voneinander ab. Im einen Falle war die totale Verlängerung 3·0%, im anderen Falle 2·5% bei 0·1 Ampère. Trägt man jedoch die Stromstärken als Abscissen, die zugehörigen procentischen Verlängerungen als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so erhält man zwei ganz gleich verlaufende Kurven (Taf. VII Fig. 1 und 2). In Fig. 2 ist auch noch die Kurve der Verlängerungen bei der allmählichen Reduktion der Stromstärke punktiert eingetragen. Die geringen Abweichungen der Verlängerungen während der Stromsteigerung gegen die bei der Stromverminderung gefundenen haben ihren Grund in der mit der grössten Vorsicht nicht zu vermeidenden Krümmung des Drahtes bei lange andauernder Beladung. Hierin mag wohl auch der Grund liegen, warum im einen Falle die totale Verlängerung so abweichend gegen die andere gefunden wurde, während die relativen Verlängerungen in guter Übereinstimmung stehen. Die Beladung bei 0·001 Ampère dauerte 72 Stunden. Ehe man die Stromstärke steigerte, überzeugte man sich, dass 12 Stunden lang keine weitere Verlängerung, also keine Wasserstoffaufnahme mehr eingetreten war. Bei grösseren Stromstärken hatte die Übersättigung schon nach wenigen Minuten ihre Grenze erreicht. Auf die Stromdichte konnte

wegen der durch die Ausdehnung, sowie durch die Bildung von Palladiumschwarz auf dem Drahte bedingten Veränderlichkeit der Oberflächengrösse während der Beladung keine Rücksicht genommen werden. Die so gefundenen Zahlen besitzen daher nur relativen Wert. Es entspricht somit jeder Stromstärke ein bestimmter Grad der Übersättigung, welcher durch länger fortgesetzte Elektrolyse nicht mehr gesteigert werden kann.

In Tabelle 6 (Kurve 2) war bei 0·10 Ampère das Maximum der Übersättigung erreicht. Die Kurve 1 dagegen zeigt bei 0·10 Ampère noch die Tendenz des Ansteigens. Dass in Kurve 2 das Maximum der Verlängerung schon bei einer kleineren Stromstärke eintrat als in Kurve 1, hat vermutlich seinen Grund in der im ersten Falle herrschenden grösseren Stromdichte.

Als besonders charakteristische Eigenschaft möchte ich noch hervorheben, dass nach erfolgter Übersättigung für eine bestimmte Stromstärke beim Öffnen des Stromkreises in den ersten Augenblicken keine Verminderung der Gasentwickelung am Palladium zu erkennen ist. Dieses Vermögen, bei dem Fortbestehen des elektrolysierenden Stromes eine bestimmte Wasserstoffmenge festzuhalten, bei Stromverminderung aber so viel wieder abzugeben, bis ein der neuen Stromstärke entsprechender Übersättigungsgrad herbeigeführt ist, legt es nahe, diesen Zustand als einen stationären aufzufassen. Von dem bei der Übersättigung stets neu aufgenommenen Wasserstoffe wird gleichzeitig wieder ein Teil abgegeben, so lange, bis die von neuem aufgenommene Wasserstoffmenge und die sich kontinuierlich wieder entwickelnde einander gleich sind, d. h. bei einer bestimmten Stromstärke tritt sekundlich ebensoviel Wasserstoff in das Palladium ein, als sich sekundlich aus dem Palladium befreit. Zufuhr und Abgang sind einander gerade gleich. Mit diesem Punkte hat die Übersättigung und die dadurch erfolgte Volumvergrösserung ihre Grenze erreicht.

Es schien mir noch notwendig zu beweisen, dass die Steigerung der Ausdehnung mit der Stromstärke ihren Grund nicht in der grösseren Wärmeentwickelung, sondern in der Mehraufnahme von Wasserstoffgas hat. (Genaueres darüber vergl. B, II, S. 96.)

Während verschiedener Beladungen und Entladungen von Palladiumdrähten wurde die Abhängigkeit der elektromotorischen Stellung des Palladiums von seinem Wasserstoffgehalte, beziehungsweise von der Dichte des im Palladium enthaltenen Hydrogeniums verfolgt. Ich führe hier nur die wesentlichsten Resultate dieser Versuche an. Ausführlicheres hierüber siehe Centralblatt für Elektrotechnik, 1889, Nr. 5. Zu diesem Zwecke

wurde die Potentialdifferenz zwischen Zink in konzentrierter Zinkvitriollösung und Palladium in verdünnter Schwefelsäure während der Beladung und Entladung gemessen. Die Messungen geschahen sowohl in Anwendung der galvanometrischen als auch der elektrometrischen Methode. Beide Methoden geben genau dieselben Resultate.

1. Während der Beladung mit einer Stromstärke von anfänglich 0·001 Ampère war die elektromotorische Kraft *PdH|Zn* sehr nahe konstant und zwar im Mittel = 0·68 Daniell. Diesen Wert behielt die Polarisation so lange, bis das Palladium mit Wasserstoff gesättigt war (ca. 80 Stunden), während die Polarisation bedeutend stieg, als das Palladium in den übersättigten Zustand übergeführt oder der Wasserstoff in weniger dichtem Zustand vorhanden war (s. Abschnitt VII). Die elektromotorische Kraft *PdH|Zn* sank im Verlaufe der Übersättigung bis 0·39 Daniell. Ferner wurden Drähte, welche schon mit Wasserstoff gesättigt waren, durch allmähliche Stromsteigerung weiter beladen. Es ergab sich, dass die Polarisation mit der Steigerung der Stromstärke ebenso anstieg, wie die Werte der Verlängerungen resp. der Wasserstoffaufnahmen anstiegen (Fig. 5).[1]

2. Während der ganzen Dauer der selbständigen Wasserstoffentwickelung blieb die Potentialdifferenz sehr nahe konstant = 0·67 Daniell. Diesen Wert erreichte sie wenige Augenblicke nach dem Öffnen des primären Stromes, auch dann, wenn man die Messungen mit dem Elektrometer vornahm, der sekundäre Stromkreis also nicht geschlossen wurde.

3. Bei Entladung des gesättigten Palladiums durch Sauerstoffentwickelung an demselben zeigte sich, dass der eingeschlossene Wasserstoff stets noch Einfluss auf die Sauerstoffpolarisation ausübt. Eine halbe Stunde änderte die Sauerstoffentwickelung den Wert der Polarisation nicht (Fig. 4).[1] Der Sauerstoff diente nur dazu, den der Oberfläche des Drahtes zunächst liegenden Wasserstoff zu entfernen und neuen Wasserstoff aus dem Innern des Palladiums an die Oberfläche zu ziehen. Erst als nicht mehr alles Sauerstoffgas absorbiert werden konnte, also Sauerstoff in sichtbaren Blasen an der Oberfläche des Drahtes erschien, stieg gleichzeitig die elektromotorische Kraft an und erreichte mit dem Punkte ihr Maximum, mit welchem auch die eingetretene Verkürzung ihren grössten Wert erreicht hatte, d. h. nachdem aller Wasserstoff aus dem Palladium gewichen war.

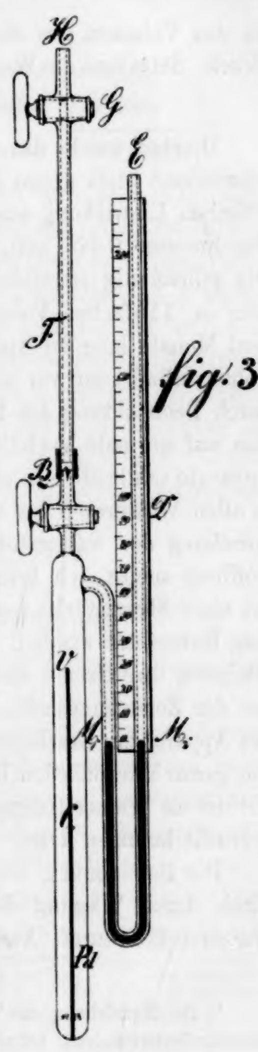
---

[1] In Figur 4 sind die Verkürzungen, sowie die zur gleichen Zeit gefundenen Überschüsse der Polarisation über den anfänglichen Wert 0·67 Daniell eingezeichnet. Figur 5 enthält die Kurve der Verlängerungen, ferner die Überschüsse der elektromotorischen Kraft $E = 0{\cdot}64$ Daniell (dem gesättigten Palladium entsprechend) über den, bei der Übersättigung für eine bestimmte Stromstärke gefundenen Wert $E_1$.

## VII.

### Bestimmung der absoluten Gasmengen.

Zunächst war nun zu untersuchen, ob die Ausdehnung bei der Übersättigung in demselben Verhältnisse zur aufgenommenen Wasserstoffmenge stattfindet, wie sie für den Zustand unter der Sättigungsgrenze gefunden wurde.




Der zu diesem Versuche benützte Apparat war aus Glas gefertigt und ist in Fig. 3 abgebildet. Zur Aufnahme des übersättigten Palladiums diente das Gefäss $C$. Der Draht wurde durch die Öffnung bei $B$ eingebracht. Dabei war der obere Teil des Apparates von $B$ aus noch nicht angebracht. Der Hahn war dabei so gestellt, dass der Palladiumdraht leicht in das Gefäss fallen konnte. Hierauf wurde der Hahn um 90° gedreht, so dass $C$ dicht verschlossen war. Das an $C$ angebrachte Schenkelrohr diente zur Aufnahme von Quecksilber, welches in beiden Schenkeln bis zu den Marken $M_1$ und $M_2$ reichte. An $M_1$ befand sich zugleich der Nullpunkt der Skala. Das Volumen des Gefässes $C$ bis zur Marke $M_1$ hin wurde durch Wägung leer und mit Quecksilber angefüllt bestimmt. Das durch die selbständige Wasserstoffentwickelung von $V$ auf $V + V_h$ vergrösserte Volumen wurde durch Aufgiessen von Quecksilber auf das ursprüngliche Volumen $V$ zurückgeführt. Durch den Druck, welcher zur Einstellung des Quecksilbers an die Marke $M_1$ nötig war, konnte das Wasserstoffvolumen $V_h$ berechnet werden.

Bezeichnet

$b_1 = 730$ mm den Barometerstand,

$t_1 = 17{\cdot}8^0$ C. die Temperatur vor dem Versuche,

$v = 19{\cdot}073$ ccm das unter diesen Verhältnissen gefundene Volumen von $C$; ferner

$h = 186$ mm die Quecksilbersäule,

$b_2 = 715$ mm den Barometerstand,

$t_2 = 15 \cdot 4^0$ C. die Temperatur nach vollendetem Versuche, und
$\alpha = 0 \cdot 00367$ den Ausdehnungskoeffizienten für Gase,

so ergiebt sich

$$V_h = \frac{v}{760}\left[\frac{b_2 + h}{1 + \alpha t_2} - \frac{b_1}{1 + \alpha t_1}\right]$$

als das Volumen des entwickelten Wasserstoffes bei 0° C. und 760 mm Druck. Setzt man die Werte für Drucke und Temperaturen ein, so findet sich

$$V_h = 4 \cdot 203 \text{ ccm}.$$

Hierbei wurde das durch den Draht verdrängte Volumen als verschwindend klein gegen das Volumen $V$ vernachlässigt. Die der elektrolytischen Einwirkung ausgesetzte Länge des Drahtes betrug 150 mm, sein Durchmesser 0·556 mm, das Volumen des Palladiums also 0·0364 ccm. Die selbständig entwickelte Wasserstoffmenge von 4·203 ccm entspricht dem ca. 115fachen Volumen des Drahtes. Das Palladium befand sich zwei Monate lang im Apparate, ohne dass nach 24 Stunden eine weitere Volumveränderung vor sich gegangen wäre, wie man sich von Zeit zu Zeit durch Beobachtung des Druckes und der Temperatur und durch Reduktion auf normale Verhältnisse überzeugte. Trotzdem das Palladium im Apparate schliesslich in einem wasserstoffhaltigen Mittel sich befand, hatte es allen Wasserstoff bis zur Sättigungsgrenze abgegeben, denn nach Vertauschung der wasserstoffhaltigen, atmosphärischen Luft gegen wasserstofffreie zeigte sich keine Druckvergrösserung mehr. Die Beladung war bei einer Stromstärke von 0·05 Ampère vorgenommen und sieben Stunden lang fortgesetzt worden. Nach dieser Zeit war man sicher, dass die Übersättigung ihre Grenze erreicht hatte. Der Draht war so rasch als möglich aus der Zersetzungszelle genommen, mit Filtrirpapier getrocknet und in den Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffvolumens eingebracht worden. Die ganze Manipulation hatte nur wenige Sekunden gedauert, so dass der Verlust an Wasserstoffgas während dieser kurzen Zeit nicht merklich in Betracht kommen kann.

Die Bestimmung der dauernd gebundenen Wasserstoffmenge geschah durch Wägung des Drahtes vor und nach der Vertreibung des Wasserstoffes durch Ausglühen.[1]) Um eine Oxydation des Palladiums

[1]) Die Entziehung des Wasserstoffes konnte bei diesen Versuchen nicht durch Sauerstoffentwickelung vorgenommen werden, da sich das Palladium bei längerer Sauerstoffentwickelung oxydiert. Ebenso konnte man sich nicht auf das Gewicht des Drahtes vor der Beladung beziehen. Dasselbe wurde stets grösser gefunden, als nach dem Ausglühen. Es ging wahrscheinlich während der Beladung etwas Palladium in Lösung, da sich stets die verdünnte Schwefelsäure bräunlich färbte.

während des Prozesses zu vermeiden, geschah das Ausglühen in einer mit getrockneter Kohlensäure gefüllten, schwer schmelzbaren Glasröhre, welche durch einen Saugapparat sehr verdünnt gehalten wurde. Das Ausglühen wurde nur bis zur mässigen Rotglut getrieben.

Es ergab sich:

| | | |
|---|---|---|
| Gewicht des Palladiums | | |
| | vor dem Ausglühen | 0·8836 g |
| | nach dem Ausglühen | 0·8808 g |
| hieraus Gewicht des Hydrogeniums | | 0·0028 g. |

Das Volumen des Wasserstoffes berechnet sich bei einem spezifischen Gewichte von 0·0000895 zu 31·285 ccm. Dies entspricht dem 860fachen Volumen des Palladiums. Durch wiederholtes Ausglühen und Wägen überzeugte man sich, dass alles Wasserstoffgas aus dem Palladium gewichen war. Im ganzen hatte somit der Draht fast sein 1000faches Volumen Wasserstoffgas absorbiert. Da die Gewichtsabnahme durch das Ausglühen nur wenige Milligramm betrug, so mussten die Wägungen mit der äussersten Vorsicht vorgenommen werden. Sie wurden durch Beobachtung der Schwingungen in der üblichen Weise ausgeführt.

Ein weiterer Versuch über die Menge des dauernd gebundenen Wasserstoffes ergab:

| | |
|---|---|
| Gewicht des Hydrogeniums | 0·0026 g |
| Volum des Wasserstoffgases | 29·0440 ccm |
| Volum des Palladiums | 0·0328 ccm. |

Das Palladium hatte hienach sein 885faches Volumen Wasserstoffgas aufgenommen.

Die beim ersten Versuche selbständig entwickelte Wasserstoffmenge war 115 Volumteile, die dauernd gebundene 860 Volumteile des Palladiums, somit letztere das 7·48fache. Vergleicht man die Volumvergrösserung für die Übersättigung bei 0·05 Ampère mit jener, dem gesättigten Zustande entsprechenden, so ergiebt sich aus Tabelle 5:

| | |
|---|---|
| übersättigt . . . . . | 2·915 % [1] |
| gesättigt . . . . . . | 2·100 % |
| Differenz | 0·815 %; |

aus Tabelle 6:

| | |
|---|---|
| übersättigt . . . . . | 2·43 % |
| gesättigt . . . . . . | 1·82 % |
| Differenz | 0·61 %. |

[1]) Der Wert 2·915 Prozent wurde aus Tabelle 5 durch Interpolation erhalten.

Die Volumzunahmen bis zur Sättigungsgrenze verhalten sich demnach zu den der Übersättigung entsprechenden Volumzunahmen

$$\begin{array}{lr} \text{wie } 2{\cdot}10:0{\cdot}815 = & 2{\cdot}57 \\ \text{und } 1{\cdot}82:0{\cdot}61 \quad = & 2{\cdot}99 \\ \hline \text{im Mittel} & 2{\cdot}78. \end{array}$$

Während demnach die Volumzunahme bis zur Sättigungsgrenze nur das 2·78fache der weiteren Volumvergrösserung beträgt, ist die Wasserstoffaufnahme durch die Sättigung das 7·48fache der durch die Übersättigung herbeigeführten weiteren Wasserstoffaufnahme, d. h. nach Überschreitung der Sättigungsgrenze wächst das Volumen stärker, als dem aufgenommenen Wasserstoffe entspricht, wonach sich der Wasserstoff im übersättigten Palladium in einem Zustande weit geringerer Dichte befindet als im gesättigten Palladium.

Versuche darüber, ob diese Dichte für die Übersättigung bei allen Stromstärken die gleiche ist, oder ob sie mit wachsender Stromstärke abnimmt, sind für spätere Zeit vorbehalten. Bei diesem Vergleiche musste man sich auf die in den früheren Versuchen gefundenen Ausdehnungen beziehen. Das Herausnehmen des Drahtes aus dem Apparate, in welchem die Ausdehnung bis zur Sättigungsgrenze, sowie die durch die Übersättigung hervorgebrachte weitere Ausdehnung zu messen gewesen wäre, hätte zu viel Zeit in Anspruch genommen. Der damit verbundene Verlust an Wasserstoffgas dürfte jedenfalls nicht mehr vernachlässigt werden.

Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[1]) ergaben, dass die Spannkraft des aus dem Palladium bei verschiedenen Temperaturen entweichenden Wasserstoffgases bis zu 600 Volumina Wasserstoffgehalt unabhängig ist von der Menge des eingeschlossenen Wasserstoffes. Bis zu dieser Sättigung hat daher die Legierung den Charakter einer chemischen Verbindung. Der von 600 bis zu 800 Volumina betragende Wasserstoff entspricht nicht mehr der Zusammensetzung dieser Verbindung $PdH_2$; er wird nur mechanisch festgehalten. Er entweicht nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Zustand scheint daher ein Übergangszustand zu dem übersättigten Stadium zu sein, in welchem bei der Übersättigung durch eine Stromstärke von 0·05 Ampère das Hydrogenium als nur 0·37-Mal so dicht wie im gesättigten Zustande nach den gefundenen Daten sich berechnet.

---

[1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 1, 686. 1874.

## VIII.

### Palladium im freien Wasserstoff.

Zu einem Versuche über die Menge des durch Palladiumdraht oder Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommenen freien Wasserstoffgases benutzte ich denselben Apparat, der schon zur Bestimmung der Menge des selbständig aus dem übersättigten Palladium sich entwickelnden Wasserstoffgases gedient hatte (Fig. 3). An der Öffnung bei *B* wurde mit Hilfe eines kurzen Gummischlauches eine Glasröhre *F* angebracht. Diese war am anderen Ende mit einem dicht verschliessbaren Hahn *G* versehen. Nachdem beide Hähne geöffnet waren, wurde der Apparat in umgekehrter Stellung mit Wasserstoffgas gefüllt. Dieses kam aus einem gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparate und wurde getrocknet, indem man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre leitete. Das Schenkelrohr *D* war bei der Füllung mit der Öffnung *E* nach unten gerichtet. Durch *E* trat das Wasserstoffgas ein. Nach etwa einer Viertelstunde konnte man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft im Apparate verdrängt war. Hierauf wurde nun der Hahn *G* verschlossen und der Apparat wieder in die ursprüngliche Stellung versetzt, so dass das Schenkelrohr *D* mit der Öffnung *E* jetzt nach oben gerichtet war. Dieses wurde nun mit Quecksilber bis nahe zur Marke *M* angefüllt. Der Palladiumdraht, welcher ein Volumen von circa 0·02 ccm hatte, wurde nach Schliessung des unteren Hahnes durch die Bohrung von *G* in die Glasröhre *F* gebracht und hierauf Hahn *G* verschlossen. Nachdem durch das Öffnen des unteren Hahnes der Palladiumdraht in den Raum *C* des Appartes gefallen war, wurde auch dieser Hahn dauernd geschlossen. Den Nullpunkt der Skala verschob man jetzt an die Stelle, an welche sich das Quecksilber einstellte. Es bildete sich ein Überdruck von 19 mm Quecksilbersäule. Etwa eine Stunde lang wurde die Einstellung des Quecksilbers beobachtet. Dabei zeigte sich keine Volumänderung, woraus geschlossen werden darf, dass während dieser Stunde keine Wasserstoffaufnahme erfolgte. Der Draht befand sich sechs Wochen lang im Apparate, ohne das eine wesentliche Veränderung in der Stellung des Quecksilbers vor sich gegangen wäre. Bei Beginn des Versuches war

| | | |
|---|---|---|
| Barometerstand | $b =$ | 720·8 mm, |
| Temperatur | $t =$ | 17·7° C., |
| Überdruck | $h =$ | 19 mm, |
| Volumen | $V =$ | 19·087 ccm. |

Bei 0° und 760 mm, dann 17·440 ccm.

Nach sechs Wochen

$b = 720$ mm,
$t = 16 \cdot 7^\circ$ C,
$h = 15$ mm,
$V = 19 \cdot 073$ ccm.

Bei 0° und 760 mm Druck ist dieses Volumen 17·380.

Das fehlende Volumen von 0·06 ccm wurde vom Palladium aufgenommen, da auf Grund des vorigen Versuches angenommen werden kann, dass der Hahnabschluss vollkommen dicht war. Dies entspricht etwa dem dreifachen Volumen des Drahtes.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Palladiumblechstreifen von 0·15 mm Dicke ausgeführt. Dieser wurde vorher gut ausgeglüht. Hierbei wurde elektrolytisch entwickeltes Wasserstoffgas verwendet. Nachdem eine graduierte Glasröhre mit elektrolytisch dargestelltem Wasserstoffgas angefüllt war, wurde das Palladiumblech in die Röhre eingebracht. Die Öffnung der Röhre war dabei nach unten gerichtet, so dass nicht merklich Wasserstoffgas entweichen konnte. Der Palladiumblechstreifen war an einem Platindrahte befestigt und befand sich auf diese Weise ganz im oberen Teile der Röhre. Nach diesen Vorbereitungen wurde die Röhre mit ihrem offenen Teile in Quecksilber eingesenkt. Eine messbare Volumänderung trat innerhalb 48 Stunden nicht ein.

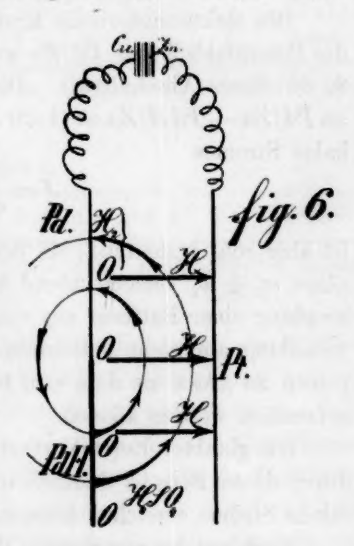
Ein Versuch, den auf diese Weise aufgenommenen Wasserstoff durch Wägungen zu bestimmen, musste als unnütz aufgegeben werden. Die geringe Gewichtszunahme liegt ausserhalb der Grenze des mit Sicherheit Messbaren.

## IX.

### Verbreitung des Wasserstoffs im Palladium.

Die Wahrnehmung des Durchdrungenwerdens von Palladiumblech durch Wasserstoffgas, welche von Beetz, wie Eingangs schon erwähnt, gemacht wurde, lässt die Vermutung berechtigt erscheinen, dass sich dieses Gas auch auf grössere Strecken im Palladium verbreitet. Wie im Abschnitt VI, 3, dieses Teiles schon angeführt wurde, tritt bei der Entladung des gesättigten Palladiums durch Stromumkehr längere Zeit kein freier Sauerstoff am Palladium auf, sondern er verbindet sich mit dem im Palladium vorhandenen Wasserstoff. Dieser Umstand sollte angewendet werden, um eine Wanderung des Wasserstoffes im Palladium zu untersuchen. Es wurde ein Draht zur Hälfte mit Wasserstoff eine Stunde lang beladen, während die andere Hälfte durch Schellack isoliert, und so vor einer elektrolytischen Einwirkung geschützt war. Der blanke Teil des Drahtes

tauchte in verdünnte Schwefelsäure bis zur Isolation ein. Nach der Beladung wurde an der Stelle, bis zu welcher die Schellackhülle reichte, eine Marke eingeritzt und hierauf die Isolation entfernt. Dieser zur Hälfte nun mit Wasserstoff beladene Palladiumdraht wurde als positive Elektrode in einer anderen, aus planparallelen Glasplatten zu einem parallelepipedischen Gefässe gekitteten Zersetzungszelle benutzt. Dabei war diese Elektrode horizontal gestellt und befand sich etwa 20 mm unter der ebenfalls horizontal gestellten Platinelektrode. Die Sauerstoffentwickelung in der Nähe der Marke sollte mit einer Lupe verfolgt werden, um zu unterscheiden, von wo an sie stattfand, d. h. bis wohin kein Wasserstoff mehr gedrungen war. Dieser Zweck wurde indessen nicht erreicht. Nämlich, nach Schluss des Stromes zeigte sich auffallender Weise auf die ganze Länge des Palladiumdrahtes hin keine Entwickelung von Sauerstoffgas, während kräftige Wasserstoffentwickelung am Platin eintrat. Nach etwa zehn Minuten trat gleichzeitig auf die ganze Länge der Elektrode hin gleichmässige Sauerstoffentwickelung ein. Der Versuch wurde verschiedene Male wiederholt und zeigte stets dieselbe Erscheinung. Wurde jedoch nur der nicht beladene Teil des Drahtes bis zur Marke hin in die verdünnte Schwefelsäure eingetaucht, so stellte sich alsbald die Sauerstoffentwickelung ein. Der Grund dieser Erscheinung lag in dem Zustandekommen eines lokalen Stomes am Palladiumdrahte, der auch dann eintrat, wenn die Elektrode bei geschlossenem Stromkreise eingesenkt wurde. Um eine möglichst vollständige Erklärung dieser komplizierten Verhältnisse zu geben, wären noch eine Reihe von Versuchen auszuführen.




Im Wesentlichen aber dürfte der Vorgang vielleicht folgendermassen gedeutet werden:

Dieser lokale Strom musste bedeutender sein als der von der Batterie kommende, denn sonst hätte sich sofort Sauerstoffentwickelung am unbeladenen Teile der Elektrode zeigen müssen. Der in der Elektrode zu Stande kommende lokale Strom hat die Richtung vom *PtH*,[1]) als dem positiven

[1]) Es sei mir gestattet, der leichteren Ausdrucksweise wegen mit *PdH* das durch Wasserstoff polarisierte Palladium, mit *PdO* das durch Sauerstoff polarisierte Palladium zu bezeichnen.

Bestandteile, zum *Pd*. Aus dem *PdH* austretend, besitzt er demnach in der Leitungsflüssigkeit die Richtung des elektrolysierenden Hauptstromes, während in *Pd* eintretend, beide Richtungen entgegengesetzt sind (s. Fig. 2). Das durch die beiderseitige Wirkung des Hauptstromes und des lokalen Stromes in verstärktem Masse auftretende Sauerstoffgas wird vom *PdH* aufgezehrt. Durch die Entziehung des Wasserstoffes tritt aber in der ersten Zeit keine Veränderung im elektromotorischen Zustande des Palladiums ein. Am *Pd* werden durch die beiden Ströme die entgegengesetzten Jone abgeschieden. In statu nascendi auftretend, vereinigen sie sich gleichzeitig wieder. Dieser Prozess findet erst sein Ende, wenn der ursprünglich beladene Teil des Palladiums seines Wasserstoffes gänzlich beraubt ist. Dann haben beide Elektrodenhälften die gleiche elektromotorische Stellung (*Pd* resp. *PdO*) und mit diesem Punkte beginnt gleichzeitig die Sauerstoffentwickelung auf die ganze Länge des Drahtes hin.

Die elektromotorische Kraft $PdH/Zn$ ist nach Früherem $= 0{\cdot}68\,D$; die Potentialdifferenz $Pd/Zn$ wurde im Mittel gefunden zu $1{\cdot}20\,D$ (siehe S. 89 dieses Abschnittes). Die elektromotorische Kraft $PdH/Pd$ also $= Pd/Zn - PdH/Zn = (1{\cdot}20 - 0{\cdot}68)\,D = 0{\cdot}52\,D$. Die Stärke des lokalen Stromes

$$J = \frac{0{\cdot}52}{w_1 + w_2} \text{ Ampère}$$

ist aber sehr bedeutend, da der Widerstand durch Draht und Schwefelsäure $w_1 + w_2$ verschwindend klein ist. Es zeigte sich auch bei der Anwendung einer Batterie aus vier Grove-Elementen sofort Sauerstoffentwickelung am nicht beladenen Teile des Palladiums. Dieser Strom war jedoch zu gross, als dass vom beladenen Teile aller Sauerstoff hätte aufgenommen werden können.

Ich glaubte, diesen Versuch hier ausführlich mitteilen zu sollen, weil durch dieses Beispiel deutlich vor Augen geführt ist, welche Stärke solche lokale Ströme erreichen können.

Nachdem die angewandte Methode sich also als unbrauchbar erwiesen hatte, musste zur Verfolgung des Eingangs erwähnten Zweckes ein anderer Weg eingeschlagen werden. Als verlässigstes Mittel erwies sich die Messung der elektromotorischen Kräfte, welche durch successives Eintauchen des nicht beladenen Teiles bis zur Marke in verdünnte Schwefelsäure gegen Zink in konzentrierter Zinkvitriollösung erzeugt wurden. Um von dem Einflusse der lokalen Ströme möglichst befreit zu sein, wurde der Palladiumdraht mit seinem Ende nur so weit der verdünnten Schwefelsäure genähert, dass eine Berührung zwischen Metall und Flüssigkeit zu stande kam. Nach der Messung der elektromotorischen Kraft wurde das

äusserste Stück des Drahtes abgeschnitten, die neue Schnittfläche mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und eine zweite Messung ausgeführt. Dieser Prozess wurde bis auf einen Millimeter Entfernung von der Marke fortgesetzt. Der Teil des Palladiums, an welchem sich bei der Beladung die elektrolytische Einwirkung nicht vollziehen sollte, war bei den ersten zwei Versuchsreihen durch Kautschuk isoliert. Bei der Beladung wurde der Draht nur so weit in die Schwefelsäure eingetaucht, dass die Isolierung mit der Flüssigkeit noch nicht in Berührung kam. Die Dauer der Beladung war bei allen Versuchen $^1/_2$ Stunde. Die Messung der elektromotorischen Kraft *Pd*/*Zn* vor der Beladung ergab an verschiedenen Stellen die Werte

1·17; 1·22; 1·20; 1·22 Daniell.

Die nach der Beladung gefundenen Werte sind in nachfolgenden Tabellen aufgeführt:

Versuchsreihe 1.

| Entfernung von der Marke | 15 | 10 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektromotorische Kraft | 1·20 | 1·22 | 1·22 | 1·11 | 1·03 | 0·88 | 0·88 Dan. |

Versuchsreihe 2.

| Entfernung von der Marke | 16 | 12 | 7 | 4·5 | 3·2 | 2·0 | 1·0 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektromotorische Kraft | 1·19 | 1·20 | 1·19 | 1·09 | 0·83 | 0·84 | 0·83 Dan. |

Bei einer dritten Versuchsreihe wurde die Isolierung durch Einschmelzen des Palladiums in Glas bewerkstelligt. Dies gelingt nur mit äusserster Vorsicht, wenn die Glasröhre kapillar ausgezogen wird. Beim Einschmelzen musste darauf geachtet werden, dass die Leuchtgasflamme mit dem nicht zu beladenden Teile des Palladiums nicht in Berührung gebracht wurde. Dieses Metall nimmt bekanntlich aus der Leuchtgasflamme Kohlenstoff auf, wodurch in dem Versuche eine Unsicherheit eingetreten wäre.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ergab

vor der Beladung:

1·17, 1·23, 1·21 Daniell;

nach der Beladung:

Versuchsreihe 3.

| Entfernung von der Marke | 7·0 | 4·0 | 3·8 | 2·0 | 1·0 mm |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektromotorische Kraft | 1·15 | 0·94 | 0·80 | 0·80 | 0·85 Dan. |

Vergleicht man die Resultate dieser drei Versuchsreihen unter sich, so findet man in allen Fällen ein merkliches Sinken der elektromotorischen Kraft erst auf 4 bis 5 mm Entfernung von der Marke. Hieraus folgt nun, dass das Wasserstoffgas sich im Drahte so weit verbreitet hat. Nur so ist die beobachtete Verkleinerung der Polarisation zu erklären. Würde dieses Sinken von der Einwirkung der Isolierung herrühren, so müsste sich offenbar auf die ganze Länge der Wert 0·80 *D* bis 0·88 *D* ergeben haben. Das Hydrogenium, welches sich im Drahte verbreitet hatte, machte jedoch das Palladium nicht so stark positiv gegen das reine Palladium, wie es bei der direkten Polarisation durch Wasserstoff erscheint.

Eine Reihe von Parallelversuchen, welche ich mit einer Legierung, bestehend aus einem Teil Platin und drei Teilen Palladium ausführte, ergaben im wesentlichen dieselben Resultate, wie das reine Palladium.[1]) Diese Legierung wurde hinsichtlich der Volumänderungen schon von Graham näher untersucht. Er fand, dass sich ein mit Wasserstoff beladener Draht dieser Legierung durch die Umkehrung des Stromes wieder in den Anfangszustand versetzt. Die Abhängigkeit der Ausdehnung von der aufgenommenen Wasserstoffmenge wurde auch hier so verfolgt, dass man bei konstantem Strome die Zeit der Beladung berücksichtigte und die Ausdehnung des Drahtes durch das Skalenmikroskop beobachtete. Der verwendete Draht hatte eine Länge von 125 mm. Unterhalb der Sättigungsgrenze ergab sich bei der Beladung durch einen Strom von 0·001 Ampère pro Minute eine prozentuale Verlängerung von 0·0208 Skalenteilen. Für das Palladium ergiebt sich der Wert 0·0206 Skalenteile durch Berechnung aus Tabelle 3 (Länge des Drahtes 136 mm, Durchmesser 0·552 mm). Es ist daher unterhalb der Sättigungsgrenze auch in der Legierung das Hydrogenium in einer von der Stärke der Beladung unabhängigen Dichte, und zwar in derselben Dichte wie im Palladium vorhanden. Die Abhängigkeit des Übersättigungsgrades von der Stärke des elektrolysierenden Stromes zeigt Fig. 7 Taf. VIII. Die Gleichheit der Ausdehnung bei der Übersättigung und des Zusammenzuges bei der selbständigen Wasserstoffentwickelung, wie sie bei Palladium gefunden wurde, ergab sich bei der Legierung nicht, sondern es trat eine bleibende Verlängerung ein.

Die Verfolgung der elektromotorischen Stellung dieser Legierung bei wachsendem Wasserstoffgehalte gegen amalgamiertes Zink in Zinkvitriollösung ergab im allgemeinen dasselbe Resultat, wie es für das reine Pal-

[1]) Die Legierung, sowie das reine Palladium wurden von W. C. Heräus in Hanau bezogen.

ladium gefunden wurde. Während der Beladung bei einer Stromstärke von 0·001 Ampère wurde dann ein Sinken der Potentialdifferenz gefunden, als Wasserstoff in sichtbaren Blasen an der Kothode sich entwickelte.

## B. Eisen und weitere Metalle.

### I.

### Einleitung.

Eine seit längerer Zeit bekannte, merkwürdige Eigenschaft des Wasserstoffgases ist sein Vermögen, leicht auch in andere rotglühende Metalle einzudringen. So absorbiert z. B. rotglühendes Eisen sein 0·46 faches Volumen Wasserstoffgas.[1]) Ein Eindringen von freiem Wasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Jedoch weiss man, dass Eisen während seiner hüttenmännischen Gewinnung, also im flüssigen Zustande, vorzüglich Wasserstoffgas, in geringerem Masse Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff aufnimmt.[2])

Dieselben Gase enthält auch das elektrolytisch niedergeschlagene Eisen.[3])

Wird ferner bei der Zersetzung einer salmiakhaltigen Eisenlösung der Strom sehr dicht genommen, so schlägt sich das Eisen schwammig nieder und schliesst den auftretenden Wasserstoff, sowie Ammoniak ein.[4])

Verwandt mit diesen Vorgängen ist folgende von mir beobachtete Erscheinung. Bringt man Eisen, sei es in Form von Draht oder Blech, in direkte Berührung mit freiwerdendem Wasserstoff, so nimmt es davon eine beträchtliche Menge auf. Benützt man es z. B. als negative Elektrode im Voltameter, so absorbiert dieses Metall so viel von dem abgeschiedenen Wasserstoffe, dass es, aus dem Voltameter genommen, mit Wasser abgespült und unter reines Wasser gebracht, ebenso selbständig Wasserstoff zu entwickeln vermag, wie das übersättigte Palladium.

Davon, dass dieses abgegebene Gas wirklich Wasserstoffgas war, überzeugte man sich einfach durch Zugabe von Sauerstoffgas und Verpuffen des Gasgemisches. Es könnte erinnert werden, das Gas sei möglicher Weise schon im Metall vorhanden gewesen, und durch den Kontakt mit der Flüssigkeit sei ihm zu entweichen erst Gelegenheit geboten. Eisen-

---

1) Saint-Claire Deville und Troost. Compt. rend. **57**, 965; **59**, 102.
2) F. C. G. Müller, Zeitschrift „Stahl und Eisen" **8**, 443. 1883.
3) R. Lenz, Pogg. Ann., Ergänz. **5**, 252. 1871.
4) Meidinger, Dinglers polyt. Journal **163**, 283. 1862.

drähte jedoch, welche nicht vorher als Kathode gedient hatten, zeigten diese Erscheinung nicht. Auch in der atmosphärischen Luft entledigt sich das mit Wasserstoff beladene Eisen dieses Gases. Denn solche Eisendrähte, welche als negative Elektrode benützt worden waren und längere Zeit in der atmosphärischen Luft gelegen hatten, entwickelten nach dem Einsenken unter Wasser kein Wasserstoffgas mehr.

Längere Zeit in freies Wasserstoffgas gebracht, welches aus einem gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparate kam, entwickelten Eisendrähte nach dem Einbringen in Wasser kein Gas. Sie nahmen jedoch beachtenswerter Weise eine beträchtliche Menge von Wasserstoffgas auf, wenn sie einige Zeit in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gesteckt wurden, so dass durch die Auflösung des Eisens dieses mit dem freiwerdenden Wasserstoff in direkte Berührung kam.

Durch wiederholte Beladung mit Wasserstoff und nachherige Entladung verliert das Eisen keineswegs die Eigenschaft, sowohl elektrolytisch entwickeltes, als auch auf die vorher beschriebene Art abgeschiedenes Wasserstoffgas in sich aufzunehmen. Denn es liessen sich diese beiden Experimente mit dem gleichen Versuchsobjekte beliebig oft wiederholen.

Raoult[1]) fand ein ganz ähnliches Verhalten bei sehr porösen Nickelwürfeln, welche, als Kathode im Voltameter benützt, sich reichlich mit Wasserstoffgas beladen und, nachher unter Wasser gebracht, dasselbe längere Zeit hindurch wieder abgeben, während kompakte Nickelwürfel dieses Verhalten nicht zeigten. Bellati und Lussana[2]) fanden, dass unreiner Nickeldraht sich unter denselben Bedingungen, wenn auch sehr langsam, mit Wasserstoff beladen lässt. In 200 Stunden wurde das 100fache Volumen aufgenommen. Ein 1·44 m langer Draht von 0·265 mm Durchmesser zeigte dabei in 11 Tagen die winzig kleine Längenausdehnung von 0·000036 der ursprünglichen Länge. In freiem Wasserstoffgas konnte selbst nach einem Monat keine Aufnahme von Wasserstoff wahrgenommen werden.

Raoult schrieb diese Eigenschaft des Nickels neben der grossen Oberfläche der porösen Würfel insbesondere auch einer Affinität beider Körper zu und begründete seine Ansicht durch die Thatsache, dass durch Wasserstoffgas polarisiertes Nickel seine Polarisation weit längere Zeit beibehält, als die übrigen Metalle, mit Ausnahme des Palladiums. Dieser Versuch lässt sich bei Eisen schwer anstellen, da die Wasserstoffpolari-

[1]) Raoult, Compt. rend. 1869, S. 826.

[2]) Bellati e Lussana, Atti de R. istituto veneto d. scienze, lettere ed arti, 6, 6. 1888.

sation dieses Metalles sehr gering ist.[1]) Inwiefern sich jedoch die von Raoult über das Nickel ausgesprochene Ansicht auch auf das Eisen ausdehnen lässt, mag aus den im Nachfolgenden aufgeführten Versuchen über das Verhalten des Wasserstoffgases zu diesem Metalle hervorgehen.

Die Aufnahme des Wasserstoffgases von Seiten des Eisens besteht nicht nur in einem oberflächlichen Verdichten des Gases, sondern es findet ein tieferes Eindringen in das Metall statt. Diese Thatsache ging daraus hervor, dass Eisendrähte von ein bis zwei Millimeter Dicke, unter dem Mikroskop vollständig dicht erscheinend, welche als negative Elektrode bei der Wasserzerlegung gedient hatten, und nach der Beladung zerschnitten und unter Wasser gebracht wurden, besonders aus den Schnittstellen beträchtlich Wasserstoffgas entwickelten.

Zur Prüfung, ob die Aufnahme des elektrolytisch am Eisen entwickelten Wasserstoffgases, und insbesondere die Eigenschaft, das Gas nach der Beladung wieder abzugeben, d. h. sich mit Wasserstoffgas zu übersättigen, nur auf die Porosität der verwendeten Elektrode zurückzuführen ist, wurden auch Kohlenstäbe benützt. Solche Kohlenstäbe, wie sie zum Zwecke der elektrischen Beleuchtung in Bogenlampen Verwendung finden, nahmen nach dem Auskochen in Wasser und Benützung als Kathode nicht so viel Wasserstoffgas auf, dass sie nach dem Öffnen des Stromes solches wieder abgegeben hätten. Der Kohlenstoff im Eisen scheint vielmehr diese Eigenschaft wesentlich zu beeinträchtigen. Denn sehr kohlenstoffreiches Eisen zeigte die Erscheinung in sehr geringem Masse. Ebenso zeigten sich andere Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Blei, und als rein bezogener Nickeldraht (mit 0·25 $^{0}/_{0}$ Mg) in dieser Hinsicht indifferent, während Nickelblech und dicker Nickeldraht, wie man sie im Handel bezieht, sowie Aluminium ein ähnliches Verhalten wie das Eisen ergaben. Die nachträgliche Abgabe des Wasserstoffgases durch letztere beide Metalle ist jedoch ganz bedeutend geringer als beim Eisen, so dass messende Versuche über die Menge des wieder hervortretenden Wasserstoffgases ausgeschlossen waren. Aluminiumblech und Nickelblech, welche einige Stunden lang als Kathode dienten, entwickelten zwar, unter ausgekochtes Wasser gebracht, nicht kontinuierlich Wasserstoffgas, so dass die Wasserstoffblasen wie beim Eisen in der Sperrflüssigkeit aufstiegen, sondern die langsam aus der Oberfläche tretenden Gasbläschen blieben am Metalle haften. Ob dieses nur ein oberflächliches Verdichten, oder wie beim Eisen ein tieferes Eindringen in das Metall ist,

[1]) Mousson, Physik auf Grundlage der Erfahrung 3, 448.

suchte ich nicht zu entscheiden. Eine Untersuchung, ob von vorgenannten Metallen die in Schwefelsäure nicht löslichen von dem elektrolytisch entwickelten Wasserstoffe zwar aufnehmen, ihn aber nach dem Öffnen des Stromes eingeschlossen halten, konnte durch getrenntes Auffangen des entwickelten Sauerstoff- und Wasserstoffgases und Berechnung des etwa fehlenden Wasserstoffvolumens der eintretenden Ozonbildung wegen nicht sicher durchgeführt werden. Abgesehen von der Ozonbildung lieferte diese Untersuchung für das Eisen aus dem weiteren Grunde keine Resultate, weil selbst durch Anwendung einer äusserst verdünnten Schwefelsäure als Leitungsflüssigkeit eine Auflösung von Eisen nicht gänzlich vermieden werden konnte. Es ging stets etwas Eisen in Lösung, wie ich mich durch eine einfache Eisenreaktion überzeugte. Deshalb wurde stets das aufgefangene Wasserstoffvolumen zu gross gefunden. Ich schlug nun für Platin und Nickel den Weg ein, dass ich in denselben Stromkreis ein Knallgasvoltameter, in welchem die Kathode bereits mit Wasserstoffgas gesättigt war, und die Beladungszelle hintereinander einschaltete, und nur die Wasserstoffvolumina verglich. Beide Zellen waren mit derselben Schwefelsäure gefüllt. Ich sättigte sie längere Zeit hindurch mit Wasserstoffgas, um mich von der Absorption während des Versuches unabhängig zu machen. Allein auch diese Methode gab der geringen Menge des absorbierten Gases wegen keine sicheren Resultate.

## II.

### Bestimmung der absoluten Gasmengen.

a) Für den ersten messenden Versuch zur Bestimmung der aus dem beladenen Eisen wieder hervortretenden Wasserstoffmenge wurde ein Eisendrahtbündel, aus 36 Stück einzelnen Drähten bestehend, gewählt, von welchen jeder eine Länge von 240 mm besass. Der Durchmesser wurde mittels einer Mikrometerschraube bestimmt, welche unter Anwendung einer Lupe ein sicheres Ablesen auf hundertel Millimeter noch gestattete. Er ergab sich im Mittel, aus mehreren an verschiedenen Stellen vorgenommenen Bestimmungen, zu 0·32 mm. Hieraus ergiebt sich das Volumen des verwendeten Eisens zu 0·804 ccm. Zum Aufsammeln des Gases diente eine graduierte Röhre von 30 ccm Inhalt, als Sperrflüssigkeit ausgekochtes Wasser. Nachdem das Eisen 16 Stunden lang als negative Elektrode in so verdünnter Schwefelsäure, dass keine beträchtliche Auflösung vor sich gehen konnte, bei einer Stromstärke von 0·09 Ampère gedient hatte, trat nach dem Einbringen in die graduierte Röhre, nachdem vorher das Eisendrahtbündel gut mit Wasser abgespült worden war, beträchtliche Gasent-

wickelung ein und dauerte etwa neun Stunden lang. Die entwickelte Gasmenge betrug 8·75 ccm. Hierzu kommt noch das von der Sperrflüssigkeit absorbierte Gas.

Bunsen[1]) fand die Absorption von Gasen durch ausgekochtes Wasser bei 760 mm Druck als eine Funktion der Temperatur und stellte hierfür die Gleichung

$$\beta_0 = \alpha - \beta t + \gamma t^2$$

auf, in welcher zwischen 0° und 24° C. für Wasserstoffgas die Koeffizienten $\beta$ und $\gamma$ den Wert 0 und $\alpha$ den Wert 0·0193 haben.

30 ccm Wasser absorbierten demnach bei 17·2° C. eine Gasmenge von 30 . 0·0193 = 0·58 ccm, wodurch sich als gesamtes Wasserstoffgasvolumen 9·33 ccm ergiebt. Reduziert man dieses Volumen auf 0° Temperatur und 760 mm Druck (bei einer Wassersäule von 270 mm), so erhält man

$$V_0 = 8 \cdot 13 \text{ mm},$$

so dass das Eisen fast genau das zehnfache Volumen Wasserstoffgas absorbiert hatte, während die Oberflächeneinheit (ein Quadratzentimeter)

$$c = 0 \cdot 094 \text{ ccm}$$

absorbierte.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Bündel, bestehend aus fünf Drähten zu 150 mm Länge und 0·74 mm Durchmesser ausgeführt. Das Volumen des Eisens berechnet sich hieraus zu 0·323 ccm. Die Zeit und die Stromstärke zur Beladung wurden wie im vorigen Versuche gewählt. Es betrug das entwickelte Gasvolumen, einschliesslich des von der Sperrflüssigkeit absorbierten, bei normalen Verhältnissen 1·72 ccm, so dass das 5·3 fache Volumen Wasserstoffgas vom Eisen absorbiert wurde. Die Oberflächeneinheit hatte

$$c = 0 \cdot 097 \text{ ccm}$$

Gas absorbiert, was mit entsprechendem Resultate aus vorigem Versuche in sehr guter Übereinstimmung steht.

b) Die Aufnahme des Wasserstoffes durch Eisen, welches kurze Zeit in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure sich befunden hatte, ist nicht so beträchtlich wie jene durch den elektrolytischen Vorgang herbeigeführte. Dieser Umstand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass die bereits mit Wasserstoff gesättigten Schichten der Drähte nachträglich wieder gelöst werden, wodurch der bereits aufgenommene Wasserstoff wieder frei wird. Damit daher überhaupt eine Absorption des Gases auf diese Weise durch das Metall möglich wird, muss der Wasserstoff mit grösserer Ge-

[1]) Bunsen, Gasom. Methoden. Braunschweig 1877. II. Ed.

schwindigkeit in das Eisen eindringen, als letzteres von der Säure aufgelöst wird. Dass daher die Konzentration der angewendeten Säure eine wesentliche Rolle spielen muss, ist sofort einzusehen. Versuche in dieser Hinsicht wurden jedoch nicht angestellt. Um eine Vorstellung über die Menge des auf diese Weise aufgenommenen Wasserstoffgases zu haben, machte ich einen diesbezüglichen Versuch mit einem ebensolchen Eisendrahtbündel, wie er im ersten Versuche verwendet wurde. Sein Volumen betrug 0·804 ccm. Dieser Drahtbündel stand ca. fünf Minuten lang in verdünnter und, um eine heftigere Gasentwickelung herbeizuführen, erwärmter Chlorwasserstoffsäure, und entwickelte nachträglich, einschliesslich des vom ausgekochten Wasser absorbierten Volumens, 1·66 ccm Wasserstoffgas, also über sein doppeltes Volumen, jedoch nur etwa den fünften Teil, wie beim entsprechenden elektrolytischen Versuche. Die Oberflächeneinheit absorbierte demnach

$$c = 0{\cdot}02 \text{ ccm}.$$

Zinkdraht zeigte sich, auf gleiche Art behandelt, in dieser Hinsicht gänzlich indifferent.

c) Bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoffgas zeigte das Eisen, bei 31·5facher Vergrösserung beobachtet, keine Volumzunahme. Zur Feststellung dieser Thatsache verwendete ich einen analogen Apparat, wie er schon bei der Beladung von Palladiumdraht benützt wurde. Der Eisendraht hatte eine Länge von 600 mm und einen Durchmesser von 0·32 mm. Während einer einstündigen Beladung bei einer Stromstärke von 0·4 Ampère nahm ich keine Änderung in der Stellung einer im Drahte eingeritzten feinen Marke wahr.

Unter allen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen kommt der für Eisen zu 0·00001006 [1]) dem für Palladium zu 0·00001011 [2]) am nächsten. Dadurch, dass das Eisen keine durch die angewendete Vergrösserung messbare Ausdehnung erlitt, ist zugleich der Beweis geliefert, dass die Steigerung der Ausdehnung des Palladiums mit der Vergrösserung der Stromstärke lediglich ihren Grund in der Mehraufnahme von Wasserstoffgas und nicht in der grösseren Wärmeentwickelung hatte (vergl. A, VI). Hiermit erscheint ferner auch die Nichtberücksichtigung der Temperaturschwankungen im Experimentierraume gerechtfertigt.

Das Eisen, welches der elektrolytischen Einwirkung ausgesetzt wurde, und keine Volumzunahme zeigte, hatte dennoch Wasserstoffgas in sich aufgenommen, da es nach dem Zerschneiden in mehrere Stücke und Ein-

---

[1]) Mathiessen, Pogg. Ann. **130**, 50.

[2]) Fizeau, Com. intern. d. poids et mes. 1877, S. 24.

bringen unter Wasser solches entwickelte. Dasselbe negative Resultat hinsichtlich der Volumzunahme ergab sich auch für Platin in Drahtform, welches Metall erfahrungsgemäss elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff aufnimmt,[1]) wenn auch nicht in dem Masse, wie ich es für das Eisen gefunden habe.

## III.

### Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Grösse der Oberfläche.

Diese Aufnahme und nachherige Wiederabgabe des Wasserstoffgases durch das Eisen, welche Eigentümlichkeit mit dem Worte „Retrofusion“ zu bezeichnen mir gestattet sein möge, ist durchaus keine gesetzlose, sondern hängt in ganz bestimmter Weise von der Grösse der verwendeten Elektrodenoberfläche, sowie von der Stärke des elektrolysierenden Stromes ab. Zur Feststellung der Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Oberflächengrösse des Eisens wurden fünf Versuche an Eisendrahtbündeln von gleichem Gewichte (2·825 g) und verschiedenen Oberflächen ausgeführt. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

| Nr. | $l$ | $d$ | $ld\pi$ | $V$ | $C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 802 | 0·75 | 18·88 | 1·51 | 0·080 |
| II | 1253 | 0·60 | 23·60 | 2·01 | 0·085 |
| III | 1798 | 0·50 | 28·23 | 2·36 | 0·084 |
| IV | 2755 | 0·41 | 35·46 | 3·11 | 0·088 |
| V | 4384 | 0·32 | 44·05 | 3·66 | 0·083 |

In dieser Tabelle enthält die erste Spalte die fortlaufenden Nummern der untersuchten Eisendrahtbündel, die zweite die jeweilige Gesamtlänge $l$ und die dritte die betreffenden Durchmesser $d$, während die vierte Spalte die dem nascierenden Wasserstoffe dargebotene Eisenoberfläche in Quadratzentimetern enthält. Die fünfte Spalte zeigt die nach dem Einbringen des Eisens in die graduierte Röhre abgegebenen Volumina Wasserstoffgas einschliesslich des von der Sperrflüssigkeit absorbierten in Kubikzentimetern. Die Temperatur, sowie der Barometerstand waren während der ganzen Versuchsdauer so wenig schwankend, dass eine Reduktion auf

[1]) Beetz, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch. 1878, S. 156.

0° C. und 760 mm Druck nicht nötig schien, da es bei dieser Untersuchung sich nur um relative Zahlenwerte handelt. Die letzte Spalte endlich enthält den Retrofusionskoeffizienten *c* für die einstündige Beladung bei 0·09 Ampère Stromstärke, unter Anwendung so verdünnter Schwefelsäure, dass eine merkliche Auflösung des Eisens nicht vor sich gehen konnte. Unter Retrofusionskoeffizient sei die von einem Quadratzentimeter aufgenommene und wieder abgegebene Wasserstoffmenge in Kubikzentimetern verstanden.

Setzt man die Oberflächen des Eisens und die Volumina des ausgetretenen Wasserstoffgases in ein Verhältnis, wobei für beide Teile der grössere Wert, als der zuverlässigere, zu Grunde gelegt ist, so ergiebt sich

für die Oberflächen

1 : 0·80 : 0·64 : 0·53 : 0·43

und für die Volumina

1 : 0·85 : 0·64 : 0·45 : 0·41.

Diese Zahlenwerte zeigen, dass die Retrofusion nahezu proportional den Oberflächen stattfindet. Trägt man diese als Abscissen, die zugehörigen Wasserstoffvolumina als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so erhält man eine Gerade, die durch den Koordinatenanfang geht. Dieser Umstand spricht für die Richtigkeit des Versuches, sowie für die Zulässigkeit der Annahme, dass die Sperrflüssigkeit sich vollständig mit Wasserstoffgas gesättigt hatte, also der Absorptionskoeffizient $\alpha = 0{\cdot}0193$ für diese Verhältnisse zutraf.

Der Retrofusionskoeffizient berechnet sich im Mittel zu 0·084. Dieser geringere Wert gegenüber den im ersten Versuche zu 0·094 und im zweiten Versuche zu 0·097 gefundenen mag wohl darin seinen Grund haben, dass die Zeit von einer Stunde noch nicht genügte, das Eisen so vollständig mit Wasserstoffgas zu übersättigen, wie dies in genannten beiden Versuchen der Fall gewesen war.

## IV.

## Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stromstärke.

Die Untersuchung über die Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffmenge von der Stärke des elektrolysierenden Stromes wurde ebenfalls an fünf Drahtbündeln von gleicher Beschaffenheit durchgeführt. Jeder derselben hatte ein Gewicht von 2·735 g bei einer Oberfläche von 40 qcm und wurde eine Stunde lang als Kathode benutzt. Die angewendeten Stromstärke betrugen

0·01, 0·05, 0·1, 0·2, 0·4 Ampère.

Um die Stromstärken von 0·01 Ampère bis 0·4 Ampère, also um das 40fache steigern zu können, konnte ich bei der mir zu Gebote stehenden Batterie aus 12 Meidinger-Elementen der geringen Leitungsfähigkeit wegen keine so verdünnte Schwefelsäure in Anwendung bringen, wie dies bei den vorhergehenden Versuchen der Fall war, sondern es wurde Schwefelsäure im Verhältnis von 1:20 benutzt. Die früher gefundenen Werte für die Wasserstoffvolumina dürfen daher mit den hierbei gefundenen nicht in einen direkten Vergleich gebracht werden. Jene sind, wie vorauszusehen, bedeutend grösser als letztere. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt folgende Tabelle 8. Die erste Spalte enthält wieder die Nummern der untersuchten Bündel, die zweite die angewendete Stromstärken $J$ in Ampère, während in der dritten Spalte die abgegebenen Wasserstoffvolumina in Kubikzentimetern aufgeführt sind. Da es mir auch hier nur auf relative Zahlenwerte ankam, habe ich die Reduktion der bei 16·0° Temperatur und 718 mm Barometerstand gemessenen Volumina auf normale Verhältnisse unterlassen. Die letzte Spalte endlich enthält die Retrofusionskoeffizienten $C$ für die obwaltenden Verhältnisse.

Tabelle 8.

| Nr. | $J$ | $V$ | $C$ |
|---|---|---|---|
| I | 0·01 | 0·86 | 0·0215 |
| II | 0·05 | 1·56 | 0·039 |
| III | 0·10 | 1·76 | 0·044 |
| IV | 0·20 | 1·96 | 0·049 |
| V | 0·40 | 2·06 | 0·051 |

Die jeweiligen Stromstärken wieder als Abscissen, die zugeordneten Volumina als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen (Taf. VIII, Fig. 8), ergiebt eine ganz ähnliche Kurve, wie sie auch für Palladium und für die Legierung Palladium-Platin gefunden wurde. Sie deutet an, dass die Wasserstoffaufnahme durch die Vergrösserung der Stromstärke bedeutend gesteigert werden kann. Jene wächst jedoch nicht in demselben Verhältnisse wie die Stärke des elektrolysierenden Stromes, sondern nähert sich ebenfalls einem Maximum, welches bei der Stromstärke von 0·4 Ampère noch nicht erreicht wurde, wie aus Fig. 8 zu ersehen ist.

Da beim Eisen eine Volumzunahme durch die Beladung mit Wasserstoffgas nicht nachgewiesen werden konnte, so fehlten hier die Anhaltspunkte über die Beendigung der Wasserstoffabsorption, weshalb nament-

lich bei den kleineren Stromstärken die Zeit von einer Stunde wahrscheinlich nicht genügte, um das Eisen vollständig mit Wasserstoffgas zu übersättigen. Für den jeweiligen übersättigten Zustand liegen daher mutmasslich die bei den Stromstärken von 0·01 und 0·05 Ampère gefundenen Punkte etwas höher, als es in der aufgezeichneten Kurve der Fall ist.

---

Während das Wasserstoffgas im sogenannten freien Zustande in keines der untersuchten Metalle merklich eindringt, wenn sie in kaltem Zustande mit dem Gase in Berührung gebracht werden, findet eine bedeutende Absorption statt, wenn fragliche Metalle als Kathode im Voltameter benützt werden.

Palladium,[1]) Eisen und Platin [2]) absorbieren auch Wasserstoff, wenn sie in Rotglut mit dem Gase zusammentreffen. In beiden Fälle tritt Dissociation ein, d. h. es tritt Wasserstoff in atomistischer Form an diesen Metallen auf. Unterstützt durch die Wahrnehmung der Wasserstoffaufnahme des Eisens in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, sprach Herr Professor Dr. Sohncke die Vermutung aus, dass lediglich durch das Auftreten von Wasserstoffatomen, in welcher Form dieser Körper in einem Zustande gesteigerter Affinität sich befindet, die Bedingung für die bedeutende Absorption gegeben ist. Diese Vermutung bestätigt sich nach den erst kürzlich zur Veröffentlichung gelangten Untersuchungen von Berliner[3]) für das Palladium unterhalb der Sättigungsgrenze nicht, wohl aber oberhalb der Sättigungsgrenze. Denn nachdem ein Palladiumblech stark im Gebläse ausgeglüht worden war, oder als positive Elektrode bei der Wasserzersetzung gedient hatte und sofort in freies Wasserstoffgas gebracht wurde, occludierte es das der Sättigung entsprechende 860fache Volumen Wasserstoffgas.

Während ich früher dem elektrolysierenden Strome selbst ein gewisses Vermögen, das Wasserstoffgas in das Metall hineinzudrängen, zuschrieb,[4]) und der Meinung war, dieses Vermögen wachse mit der Stärke des Stromes bis zu einem Maximum, analog wie die Gasabsorption durch Flüssigkeiten mit wachsendem Drucke, bin ich jetzt durch jene Wahrnehmung der Ansicht geworden, dass lediglich die durch den grösseren Strom abgeschiedene grössere Gasmenge die Mehraufnahme

---

[1]) Mousson, Physik auf Grundlage der Erfahrung **1**, 324.

[2]) Ferner Roscoe und Schorlemmer, ausführl. Lehrbuch d. Chemie **1**, 99.

[3]) A. Berliner, Wied. Ann. **35**, 804. 1888.

[4]) Beetz vertritt diese Ansicht, Sitzungsber. der bayer. Akad. d. Wissensch. **8**, 156. 1878.

sowohl beim Palladium wie beim Eisen bedinge. Die Stromsteigerung ist sohin nicht die nächste, sondern nur die entferntere Ursache der erwähnten Thatsache.

Es liegt die Vermutung nahe, dass auch beim Eisen ein ähnlicher stationärer Zustand wie beim Palladium eintritt, so dass bei der Sättigung für eine bestimmte Stromstärke die von neuem aufgenommene, und die gleichzeitig wieder abgegebene Wasserstoffmenge sich das Gleichgewicht halten.

Die hauptsächlichsten Resultate meiner Untersuchungen sind:

1. Die Volumvergrösserung das Palladiums findet bei der elektrolytischen Beladung mit Wasserstoff nach allen Richtungen hin gleichmässig statt.

2. Die Zusammenzüge bei der Entladung durch Sauerstoffentwickelung werden mit der Anzahl der Beladungen geringer, zeigen jedoch keine bestimmte Regelmässigkeit.

3. Palladium vermag nur ein bestimmtes Quantum Wasserstoff dauernd festzuhalten. Jede mehr absorbierte Wasserstoffmenge giebt es freiwillig wieder ab.

4. Unterhalb dieser Sättigungsgrenze sind die Ausdehnungen des Palladiums, sowie der Legierung Palladium-Platin, proportional den aufgenommenen Wasserstoffmengen.

5. Die Aufnahme des Wasserstoffes durch Palladium und durch die Legierung oberhalb der Sättigungsgrenze findet ebenfalls unter Ausdehnung, die selbständige Wasserstoffabgabe unter Verkürzung des Drahtes statt.

6. Die Ausdehnung durch die Übersättigung ist bei Palladium gleich der Verkürzung durch die selbständige Wasserstoffabgabe.

7. Jeder Stromstärke entspricht ein bestimmter Übersättigungsgrad, welcher durch längere Zeit fortgesetzte Elektrolyse nicht mehr gesteigert werden kann.

8. Höchst wahrscheinlich tritt mit der bei einer bestimmten Stromstärke erreichten Übersättigung ein stationärer Zustand ein, so dass sekundlich ebensoviel Wasserstoff in die Kathode eindringt, als sich sekundlich aus derselben befreit.

9. Nach Überschreitung der Sättigungsgrenze wächst das Volumen des Palladiums bedeutend stärker als gleicher Wasserstoffaufnahme unterhalb der Sättigungsgrenze entspricht. Deshalb befindet sich im übersättigten Palladium der Wasserstoff in einem Zustande weit geringerer Dichte als im Palladium unterhalb der Sättigungsgrenze.

10. Der Wasserstoff verbreitet sich im Palladiumdrahte bei einer

Beladungsdauer von einer halben Stunde auf 4 bis 5 mm Entfernung von der, der Elektrolyse ausgesetzten Grenzstelle des Drahtes.

11. Im übersättigten Zustande zeigt das Palladium sowohl als auch die Legierung Palladium-Platin eine weit grössere Wasserstoffpolarisation als im gesättigten Zustande.

12. Das Eisen lässt sich ebenso wie das Palladium mit Wasserstoff übersättigen, so dass es ebenfalls freiwillig Wasserstoffgas zu entwickeln vermag.

13. Diese Übersättigung tritt stets ein, wenn Eisen mit dissociiertem Wasserstoffe in Berührung kommt, sei es im Voltameter oder durch Einwirkung von Säure auf das Eisen, nicht aber wenn Eisen freiem Wasserstoffgase ausgesetzt wird.

14. Auch beim Eisen entspricht jeder Stromstärke ein bestimmter Übersättigungsgrad.

15. Die vom übersättigten Eisen selbständig entwickelten Wasserstoffmengen sind proportional den Oberflächen des beladenen Eisens.

München, physik. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

# Isotonische Koeffizienten einiger Salze.

Von

**Hugo de Vries.**

Die mit lebenden Membranen ermittelten Konzentrationen der Lösungen verschiedener Substanzen mit gleichem osmotischen Druck lassen sich nach der Hypothese von Arrhenius benutzen zur Berechnung der Summe von Jonen und nicht dissociierten Molekülen, welche auf je 100 in Lösung gebrachte Moleküle in den betreffenden Flüssigkeiten thatsächlich vorhanden sein sollen.[1])

Die Vergleichung der in dieser Weise gefundenen Zahlen mit den aus den elektrischen Versuchen abgeleiteten entsprechenden Werten zeigt im grossen und ganzen eine sehr befriedigende Übereinstimmung, wie die auf S. 430 des zweiten Bandes dieser Zeitschrift aufgeführte Tabelle lehrt.

Als Einheit zur Berechnung dieser Tabelle wurde damals das Glycerin angenommen. Es war aber von Interesse, wie schon a. a. O. bemerkt wurde, eine andere Einheit zu wählen. Zu empfehlen war die Wahl eines Körpers, dessen Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration möglichst genau proportional war. Unter den dieser Bedingung genügenden Verbindungen eignete sich für plasmolytische Versuche der Harnstoff am besten. Ich habe deshalb zunächst den isotonischen Koeffizienten dieser Substanz bestimmt, und diesen der Umrechnung der fraglichen Tabelle zu Grunde gelegt.

Die grösste Abweichung zeigte in meiner Tabelle die schwefelsaure Magnesia. Ich habe deshalb eine erneute Prüfung dieses Salzes vorgenommen. Ferner habe ich noch für einige weitere Salze die Bestimmung des isotonischen Koeffizienten mit grösster Sorgfalt wiederholt und einige neue Verbindungen in den Bereich dieser Untersuchung aufgenommen. Die Wahl dieser Körper wurde bestimmt durch den Wunsch, einen weiteren Beitrag zur Begründung des van't Hoff-Arrheniusschen Satzes zu liefern.

Die Substanzen zu meiner Untersuchung erhielt ich durch die Güte des Herrn Prof. van't Hoff, und zwar teils in fester Form (Harnstoff,

[1]) Diese Zeitschrift, 2, 415. 1888.

$MgSO_4$, $Fe(CN)_6K_4$), teils in Lösung (⅓-normal $CaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $Ca(NO_3)_2$; ¼-normal $KCl$, $LiCl$ und $NH_4Cl$). Den Harnstoff löste ich zu 0·45, das $MgSO_4$ zu 0·3, das Ferrocyankalium zu 0·15 Grammmolekül pro Liter auf. Aus diesen Lösungen wurden dann für jeden einzelnen Versuch die erforderlichen Konzentrationen durch entsprechende Verdünnung mit destilliertem Wasser hergestellt.

Die Versuche wurden genau in der Band II, S. 423 beschriebenen Weise ausgeführt, und zwar dienten beim Harnstoff sowohl die Begonia manicata als die Tradescantia discolor, bei allen übrigen nur die letztere Pflanze, als Indikator.

Indem ich wegen der Einzelheiten auf die zitierte Beschreibung verweise, möge zur Erklärung der Tabellen folgendes erwähnt werden. In jedem Versuche wurde für dasselbe Gewebe die mit dem Zellsafte isotonische Konzentration des Kalisalpeters und der zu untersuchenden Verbindung aufgesucht. Denn diese beiden Konzentrationen müssen dieselbe osmotische Spannkraft haben. Um sie zu finden, wurden mikroskopische Präparate aus dem Gewebe in Lösungen gebracht, welche die zu erwartende Grenze umschlossen. Ich benützte dazu elf Salpeterlösungen von 0·10 bis 0·20 Grammmolekül pro Liter, welche unter sich um 0·01 Molekül differierten. Die Lösungen der zu prüfenden Substanz wurden nach vorläufiger Berechnung mit diesen annähernd isotonisch gewählt. In diese Lösungen kamen die Schnitte; nach mehrstündigem Aufenthalt, als osmotisches Gleichgewicht in ihnen eingetreten war, wurden sie unter dem Mikroskope durchmustert. War die osmotische Spannkraft der äusseren Lösung grösser als die des Zellsaftes, so war der Inhalt in allen Zellen kontrahiert. Solches ist in den Tabellen durch *p* (Plasmolyse) bezeichnet. War die äussere Lösung osmotisch schwächer als der Zellsaft, so waren die Zellen unverändert geblieben; es bedeutet somit *n* nichtplasmolysiert. Bestand Gleichgewicht zwischen der mittleren Kraft der Zellsäfte und der eingedrungenen Flüssigkeit, so war etwa die Hälfte der Zellen plasmolysiert, die andere nicht (*hp*).

In die Tabellen sind nun selbstverständlich nicht sämtliche angestellte Einzelversuche eingetragen, sondern nur jene, welche die Grenze am nächsten umgaben. Aus diesen Beobachtungen ist dann in den mit *IK* überschriebenen Spalten die mit dem Zellsafte isotonische Konzentration berechnet. Das Verhältnis zwischen diesen Werten für Salpeter und dem untersuchten Körper, auf Moleküle berechnet, findet man in der letzten Spalte einer jeden Tabelle.

Aus diesen, jedesmal in vier Versuchen bestimmten Verhältnissen habe ich dann das Mittel abgeleitet. Und da meine Koeffizienten für

$KNO_3 = 3$ berechnet sind, so ist der dreifache Wert des mittleren Verhältnisses der gesuchte isotonische Koeffizient.

Zu bemerken ist noch, dass für jeden Versuch die Schnitte aus einem anderen Blatte genommen wurden.

## I. Harnstoff.

Als Indikator diente für die Versuche B. I—III Begonia manicata, für T. I—III Tradescantia discolor. Die nach 1 oder 2 Stunden angestellten Beobachtungen wurden bei B. I—III und T. II—III nach 4 Stunden wiederholt; die gesuchte Grenze hatte sich während dieser Zeit nicht verschoben.[1])

| | Dauer in Stunden | Mol. Harnstoff | | | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.195 | 0.210 | 0.222 | 0.234 | 0.250 | 0.263 | 0.277 | 0.292 | *IK* | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | *IK* | |
| B. I. | 1—4 | | | *n* | *hp* | *p* | | | | 0·234 | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·135 | 0·577 |
| B. II. | 1—4 | | | | | *n* | *hp* | *hp* | *p* | 0·270 | | | | *n* | *hp* | *p* | 0·15 | 0·556 |
| B. III. | 1—4 | | | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·2565 | | | *n* | *hp* | *p* | | 0·14 | 0·544 |
| T. I. | 1 | *n* | *hp* | *p* | | | | | | 0·210 | *n* | *hp* | *p* | | | | 0·12 | 0·571 |

| | Dauer in Stunden | Mol. Harnstoff | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.285 | 0.300 | 0.315 | 0.330 | 0.345 | *IK* | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | *IK* | |
| T. II | 2—4 | | | *n* | *p* | *p* | 0·3225 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·185 | 0·574 |
| T. III | 2—4 | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·300 | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·175 | 0·583 |

Im Mittel ist demnach für Harnstoff:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 0·5675

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 1·70

## II. Schwefelsaure Magnesia.

Als Indikator diente bei diesem und allen folgenden Salzen nur Tradescantia discolor.

| | Dauer in Stunden | Äq. Schwefels. Magnesia | | | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | | Verhältnis × 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.27 | 0.30 | 0.33 | 0.36 | 0.39 | 0.42 | 0.45 | 0.48 | *IK* | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | *IK* | |
| I. | 20 | | | | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·435 | | | | | *n* | *hp* | *p* | 0·15 | 0·689 |
| II. | 5 | | | *n* | *n* | *p* | *p* | | | 0·375 | | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·135 | 0·720 |
| III. | $3^1/_2$ | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | | | 0·315 | *n* | *n* | *hp* | *hp* | *p* | | | 0·125 | 0·793 |
| IV. | 4 | | | *n* | *n* | *hp* | *p* | | | 0·390 | | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | 0·125 | 0·641 |

[1]) Über diese Versuche vergleiche man meinen demnächst erscheinenden Aufsatz: Über die Permeabilität der Protoplaste für Ureum. Bot. Zeitung 1889.

Im Mittel ist demnach für schwefelsaure Magnesia:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 0·711

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 2·13

## III. Chlorkalium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlorkalium | | | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0·11 | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | 0·16 | 0·17 | 0·18 | *IK* | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | 0·16 | 0·17 | 0·18 | *IK* | |
| I. | 4 | | *n* | *hp* | *p* | *p* | | | | 0·13 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | | 0·135 | 1·04 |
| II. | 4 | | *n* | *n* | *p* | *p* | | | | 0·135 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | | 0·135 | 1·00 |
| III. | 4 | | | | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·165 | | | *n* | *n* | *n* | *hp* | *p* | 0·17 | 1·03 |
| IV. | 4 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | | | 0·125 | *n* | *hp* | *p* | | | | | 0·13 | 1·04 |

Im Mittel ist demnach für Chlorkalium:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·027

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 3·08

## IV. Chlorlithium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlorlithium | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0·11 | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | *IK* | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | 0·16 | *IK* | |
| I. | 4 | *n* | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·135 | | | *n* | *hp* | *p* | 0·15 | 1·11 |
| II. | 4 | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·12 | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·13 | 1·08 |
| III. | 3 | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·125 | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·135 | 1·08 |
| IV. | 3 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·135 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·145 | 1·07 |

Im Mittel ist demnach für Chlorlithium:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·087

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 3·26

## V. Chlorammonium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlorammonium | | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | 0·16 | 0·17 | 0·18 | *IK* | 0·12 | 0·13 | 0·14 | 0·15 | 0·16 | 0·17 | 0·18 | 0·19 | *IK* | |
| I. | 20 | | | | *n* | *hp* | *p* | | 0·16 | | | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·165 | 1·03 |
| II. | 4 | | | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·165 | | | | *n* | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·175 | 1·06 |
| III. | 4 | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | | 0·135 | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | | | 0·135 | 1·00 |
| IV. | 4 | *n* | *hp* | *p* | *p* | *p* | | | 0·13 | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | | | 0·135 | 1·04 |

Im Mittel ist demnach für Chlorammonium:
Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·032
Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 3·10

## VI. Chlorcalcium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlorcalcium | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | Verhältnis × 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | *1 K* | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | *1 K* | |
| I. | 22 | | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·195 | | | | *n* | *hp* | *p* | 0·16 | 1·641 |
| II. | 22 | | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·18 | | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·14 | 1·556 |
| III. | 4 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | 0·175 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | 0·135 | 1·543 |
| IV. | 4 | | *n* | *hp* | *hp* | *p* | | 0·185 | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·145 | 1·568 |

Im Mittel ist demnach für Chlorcalcium:
Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·577
Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 4·73

## VII. Chlormagnesium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlormagnesium | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | Verhältvis × 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | *1 K* | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | *1 K* | |
| I. | 22 | *n* | *hp* | *p* | | | 0·18 | | | *n* | *hp* | *p* | | 0·15 | 1·67 |
| II. | 22 | | | *n* | *hp* | *p* | 0·20 | | | | *n* | *hp* | *p* | 0·16 | 1·60 |
| III. | 4 | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·185 | *n* | *n* | *p* | *p* | | | 0·135 | 1·46 |
| IV. | 4 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·195 | | | *n* | *n* | *p* | | 0·155 | 1·59 |

Im Mittel ist demnach für Chlormagnesium:
Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·58
Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 4·74

## VIII. Chlorstrontium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Chlorstrontium | | | | | | Kalisalpeter | | | | | Verhältois × 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | *1 K* | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | *1 K* | |
| I. | 20 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·185 | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·135 | 1·459 |
| II. | 20 | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·17 | *n* | *hp* | *hp* | *p* | 0·135 | 1·588 |
| III. | 4 | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | 0·175 | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·135 | 1·543 |
| IV. | 4 | | *n* | *n* | *p* | *p* | 0·185 | | *n* | *hp* | *p* | 0·14 | 1·513 |

Im Mittel ist demnach für Chlorstrontium:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·526

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 4·58

## IX. Salpetersaures Calcium.

| | Dauer in Stunden | Äq. Salpetersaures Calcium | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | | Verhältnis × 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | *I K* | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | *I K* | |
| I. | 3 | *n* | *n* | *p* | | | | 0·175 | *n* | *hp* | *p* | | | | 0·12 | 1·371 |
| II. | 3 | *n* | *hp* | *hp* | *p* | | | 0·175 | *n* | *hp* | *p* | | | | 0·12 | 1·371 |
| III. | 2 | | | *n* | *hp* | *p* | *p* | 0·190 | | | *n* | *hp* | *p* | *p* | 0·14 | 1·474 |
| IV. | 2 | | *n* | *n* | *p* | *p* | | 0·185 | | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·13 | 1·406 |

Im Mittel ist demnach für salpetersaures Calcium:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 0·1406

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 4·22

## X. Ferrocyankalium.

| | Dauer in Stunden | Mol. Ferrocyankalium | | | | | | | | Kalisalpeter | | | | | | Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.075 | 0.080 | 0.085 | 0.090 | 0.095 | 0.100 | 0.105 | *I K* | 0.14 | 0.15 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | *I K* | |
| I. | 4 | | | | | *n* | *hp* | *p* | 0·100 | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | 0·155 | 1·55 |
| II. | 4 | | *n* | *n* | *p* | *p* | *p* | | 0·0875 | *n* | *n* | *hp* | *p* | | 0·16 | 1·83 |
| III. | 4 | *n* | *hp* | *p* | *p* | | | | 0·080 | *n* | *p* | *p* | | | 0·145 | 1·81 |
| IV. | 4 | | *n* | *n* | *hp* | *p* | *p* | | 0·090 | | *n* | *hp* | *hp* | *p* | 0·165 | 1·83 |

Im Mittel ist demnach für Ferrocyankalium:

Das Verhältnis der isotonischen Konzentrationen 1·755

Der isotonische Koeffizient . . . . . . . . . 5·26

Ich fasse jetzt die durch die mitgeteilten Versuche bestimmten isotonischen Koeffizienten in eine kleine Tabelle zusammen, und stelle neben sie die Summen von Jonen und nichtdissociierten Molekülen auf je 100 aufgelöste Moleküle, welche aus diesen Zahlen durch Division mit dem isotonischen Koeffizienten des Harnstoffs (1·70) und Multiplikation mit 100 erhalten werden. Diese Zahlen gelten für die in der ersten Spalte angegebenen Konzentrationen.

| | Konzentration | Isotonischer Koeffizient | Summe d. Jonen und der nicht dissociierten Moleküle |
|---|---|---|---|
| Harnstoff | 0·26 Mol. | 1·70 | 100 |
| $MgSO_4$ | 0·38 Äq. | 2·13 | 125 |
| $KCl$ | 0·14 „ | 3·08 | 181 |
| $LiCl$ | 0·13 „ | 3·26 | 192 |
| $NH_4Cl$ | 0·148 „ | 3·10 | 182 |
| $CaCl_2$ | 0·184 „ | 4·73 | 278 |
| $MgCl_2$ | 0·19 „ | 4·74 | 279 |
| $SrCl_2$ | 0·18 „ | 4·58 | 269 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 0·18 „ | 4·22 | 248 |
| $Fe(CN)_6K_4$ | 0·089 Mol. | 5·26 | 309 |

Schliesslich sei es mir gestattet, die anfangs erwähnte Tabelle[1]), wenigstens soweit sie Leiter enthält, auf Grund der neugefundenen Zahlen umgerechnet, zu reproduzieren. Die Übereinstimmung ist namentlich wegen der Wahl des Harnstoffs (1·70) als Einheit anstatt des Glycerins (1·78) jetzt im allgemeinen eine viel grössere geworden. Dagegen bilden nun die Chloride der Erdalkalien eine der Erklärung bedürftige Ausnahme.

| Leiter | Konzentration in Äquivalenten | Summe der Moleküle und Jonen, berechnet aus dem isotonischen Koeffizienten | Summe der Moleküle und Jonen, berechnet aus dem elektrischen Leitvermögen | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| $C_4H_6O_5$ | — | 111 | 107 | — 4 |
| $C_4H_6O_6$ | — | 119 | 111 | — 8 |
| $MgSO_4$ | 0·38 | 125 | 135 | + 10 |
| $KNO_3$ | 0·13 | 176 | 180 | + 4 |
| $NaNO_3$ | 0·13 | 176 | 173 | — 3 |
| $KCl$ | 0·14 | 181 | 187 | + 6 |
| $NaCl$ | 0·16 | 179 | 182 | + 3 |
| $NH_4Cl$ | 0·15 | 182 | 185 | + 3 |
| $LiCl$ | 0·13 | 192 | 179 | — 13 |
| $KC_2H_3O_2$ | 0·13 | 176 | 181 | + 5 |
| $K_2C_2O_4$ | — | 231 | 232 | + 1 |
| $K_2SO_4$ | 0·2 | 230 | 234 | + 4 |
| $CaCl_2$ | 0·184 | 278 | } 246[2]) | — 32 |
| $MgCl_2$ | 0·19 | 279 | | — 33 |
| $SrCl_2$ | 0·18 | 269 | | — 24 |

[1]) Diese Zeitschr. 2, 430.

[2]) Für $BaCl_2$; vgl. l. c.

# Ein einfacher Diffusionsversuch.

Von

**M. W. Beyerinck.**

(Mit einem Holzschnitt.)

Übergiesst man eine Glasplatte mit einer sehr dünnen Schicht einer fünf- bis zehnprozentigen wässerigen Gelatinelösung, lässt sie abkühlen und erstarren, und bringt mit der Spitze eines Glasstabes einen Tropfen irgend einer Säure, z. B. Salzsäure, auf die Gelatineoberfläche, so sieht man nach einigen Augenblicken eine sehr bemerkenswerte Erscheinung. Indem nämlich die Salzsäure sich infolge der Hydrodiffusion durch die Gelatine fortbewegt, erfährt die letztere eine deutlich sichtbare Strukturänderung, welche darin besteht, dass die äussere Grenze, bis zu welcher die Säure fortgerückt ist, sich als eine ringförmige Einsenkung kundgiebt, welche einen ebenfalls ringförmigen Wall[1]) einschliesst. Dass dieser Ring, wenigstens anfangs, wirklich die Grenze, bis zu welcher die Salzsäure eingedrungen ist, anzeigt, davon kann man sich durch Bepinseln mit Silbernitrat überzeugen; erst nach mehreren Stunden eilt die Säure dem Ringe etwas voraus.

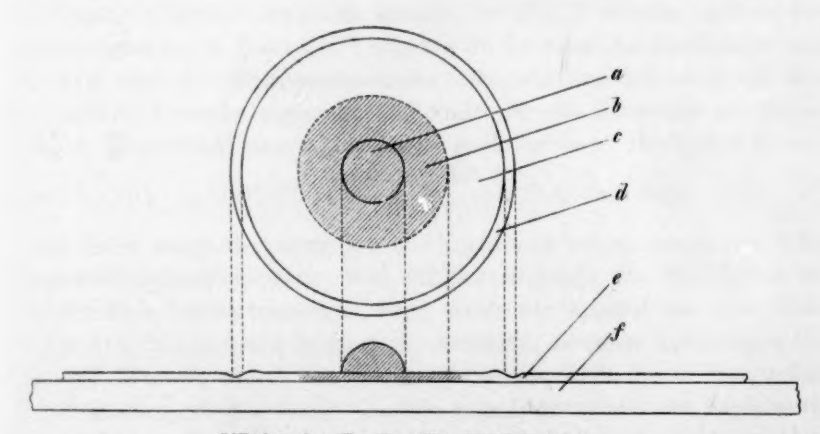
Werden bei diesen Versuchen sehr dünne Gelatineschichten angewandt, welche leicht entstehen durch rasches Abfliessenlassen der noch flüssigen Gelatine von der Glasplatte, so erfolgt die Salzsäurediffusion so schnell, dass man die Fortbewegung des sich ausdehnenden Ringes wie die Zeigerbewegung einer Uhr verfolgen kann. Zur Geschwindigkeitsmessung bedient man sich dabei am besten eines Mikroskops mit etwa 50facher Vergrösserung, unter Zuhilfenahme eines Okularmikrometers, an dessen Teilung die Fortbewegung des Ringwalles sich scharf verfolgen lässt. Natürlich ist solchen Zahlen nur relativen Wert beizulegen, denn einerseits ändert sich die Konzentration der Säure in nicht genau kontrollierbarer Weise, während andererseits die Dichte der Gelatine beim Versuche durch Wasserverlust variiert. Beide Fehlerquellen werden jedoch bedeutend vermindert bei Anwendung eines ziemlich grossen Säuretropfens und beim

---

[1]) Siehe die beigefügte Abbildung *d*.

Arbeiten in einer möglichst feuchten Atmosphäre, wozu die Gelatineschicht an die Unterfläche des Deckels einer mit Wasser halb gefüllten kleinen Glaskammer angebracht wird. Faktisch zeigt sich dann die Geschwindigkeit genügend lange konstant, um eine Messung zu erlauben, und die erhaltenen Zahlen stimmen durchweg überein. Es sei bemerkt, dass bei Abschliessen der Gelatineschicht zwischen zwei Glasplatten zwar eine feine Linie mit unbewaffnetem Auge als Diffusionsgrenze beobachtet wird, die mikroskopische Messung ist dann jedoch, der geringen Sichtbarkeit dieser Linie wegen, unmöglich geworden, während die makroskopische Beurteilung zwar leicht ausführbar, weil in 24 Stunden bis zu Dezimeter weite Strecken durchlaufen werden, allein durch die allmähliche Geschwindigkeitsänderung, welche ihrerseits abhängig ist von der Weise der Begrenzung des Diffusionsfeldes, aber wertlos wird.

Andere Säuren verhalten sich ähnlich wie die Salzsäure, allein die äussere Begrenzung der Diffusionsgebiete ist dabei etwas verschieden gestaltet; äusserst scharf zeigt sich dabei die wechselnde Diffusionsgeschwindigkeit und vielleicht eignet sich die in Rede stehende Methode zu deren zahlenmässigen Bestimmung. Schon mit unbewaffnetem Auge sieht man z. B. nach einigen Minuten, dass normale Salzsäure schneller diffundiert als entsprechend starke Schwefelsäure. Sehr instruktiv ist diesbezüglich die relative Grösse der Ringe, welche man beim Anbringen gleich grosser




Diffusion eines Tropfens Eisenchlorid in Gelatine.
a) Eisenchloridlösung. b) Gelbbraunes Diffusionsfeld des Eisensalzes.
c) Diffusionsgebiet der freien Salzsäure. d) Die Ringwallerscheinung.
e) Die dünne Gelatineschicht. f) Die Glasplatte.

Tropfen normaler, halbnormaler, drittelnormaler Salz- und Schwefelsäure auf einer und derselben Gelatineplatte erhält; die Mittellinien der nach

gleichem Zeitintervall entstandenen Ringe gestatten eine Einsicht in den Einfluss der Konzentration wie der Diffusionskonstante.

Was schliesslich dieser Methode ein spezielles Interesse gewährt, ist die Leichtigkeit, womit bei deren Anwendung die Trennung von Gemischen erzielt wird. Bringt man z. B. normale Schwefel- und Salzsäure in gleichen Mengen zusammen und bepinselt man das durch einen Tropfen dieser Flüssigkeit entstandene Diffusionsfeld mit Chlorbarium, so zeigt sich, dass eine vollständige Trennung eingetreten ist und eine breite Salzsäurezone das Diffusionsgebiet der Schwefelsäure umgiebt. Ein Tropfen Eisenchloridlösung spaltet auf diese Weise freie Salzsäure ab, welche, wie die Abbildung zeigt, innerhalb des Ringwalles (*d*) das gefärbte eisenhaltige Diffusionsfeld (*b*) als farblosen Ring (*c*) umgiebt. Ebenso leicht tritt aus einer Lösung von Silbernitrat und Salpetersäure die freie Säure getrennt hinaus, und sehr schön gestaltet sich ein derartiger Versuch bei einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure, weil hier zwischen Farbstoff und Säure ein sehr bedeutender Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit besteht.

---

# Über das Raoultsche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung.

Von

J. F. Eykman.

In einem früheren Hefte (**2**, 12) dieser Zeitschrift habe ich einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung beschrieben und einige Einzelbestimmungen mitgeteilt, die zu der Konstante ca. 76 für Phenol führten. Während diese Zahl dem nach der van't Hoffschen Formel berechneten Wert entspricht, ist sie weniger gut im Einklang mit der Raoultschen Vermutung,[1]) nach welcher diese Konstante 58·3 (= 0·62 × Mol. Gew. des Phenols) sein müsste. Es war daher von Interesse, auch andere Lösungsmittel in dieser Hinsicht zu prüfen und kam zunächst das Naphthalin in Betracht, weil unter den für diesen Zweck geeigneten Substanzen ausnahmsweise vom Naphthalin genaue Angaben der Schmelzungswärme vorliegen. Alluard ermittelte dieselbe zu 35·7,[2]) während spätere Bestimmungen von A. Battelli[3]) ergaben 35·5 c nach der Strahlungs- und 35·42 c nach der Mischungsmethode. Raoult nun hat auch mit dem Naphthalin Versuche angestellt und findet für die Konstante des Naphthalins 82 (normal) resp. 41, während nach der van't Hoffschen Formel dieselbe sich zu $0{\cdot}01976 \times \frac{(80 + 273)^2}{35{\cdot}4} = 69{\cdot}4$ berechnen lässt. Ich habe daher einige Bestimmungen mit Naphthalin vorgenommen und dabei denselben Apparat benutzt. Weil der Schmelzpunkt des Naphthalins erheblich über Zimmertemperatur liegt, wurde der Apparat von einer Glasröhre umgeben und abgekühlt durch Schütteln in einem geräumigen Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur etwas unterhalb des Gefrierpunktes des Gemisches gehalten wurde. Nachde mder Gefrierpunkt des Naphthalins genau festgestellt und die in dem tarierten Kölbchen abgewogenen Mengen Naphthalin und Substanz durch vorsichtiges Erwärmen zum völligen

---

[1]) Comptes rendus, **102**, 1307.

[2]) Ann. de chem. et de phys. (3) **57**, 470.

[3]) Jahresber. Fittica 1887, I. Heft 220; Ref. Atti del. R. Jst. Ven. (3) 3, 35.

Schmelzen gebracht worden waren, wurde der Apparat in das inzwischen im Wasserbade erwärmten Umhüllungsrohr eingesteckt und sodann geschüttelt, bis nach vorangegangener Senkung die Maximalsteigerung der Thermometersäule eingetreten war. Die Bestimmungen boten nichts schwieriges und die Resultate zeigten sich auch beim öfteren Wiederholen des Versuchs konstant.

Gefunden wurde:

| Substanz | Mol. Gew. | Gew. Substanz | Gewicht Naphthalin + Substanz | Depression | Mol. Depression gef. | Mol. Depression theoretisch |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Anethol | 148 | 0·4408 | 6·4356 | 3·33° | 72 | 69·4 |
| 2. Acetophenon | 120 | 0·4846 | 6·407 | 4·59° | 71·5 | „ |
| 3. Thymol | 150 | 0·532 | 7·201 | 3·46° | 70 | „ |
| 4. Menthol | 156 | 0·350 | 7·260 | 2·20° | 71·3 | „ |
| 5. Japankampher | 152 | 0·275 | 6·664 | 1·88° | 70·5 | „ |
| 6. Stilben | 180 | 0·344 | 7·648 | 1·73° | 69 | „ |
| 7. „ | „ | 0·198 | 7·846 | 0·99° | 70·5 | „ |
| 8. Hexachlorbenzol | 285 | 0·470 | 8.316 | 1·50° | 75·5 | „ |
| 9. Dibrombenzol | 236 | 0·452 | 8·768 | 1·69° | 76·6 | „ |
| 10. Phenetol | 122 | 0·6285 | 7·1795 | 5·14° | 71·5 | „ |
| 11. Anilin | 93 | 0·166 | 6·951 | 1·74° | 68·3 | „ |
| 12. Diphenylamin | 169 | 0·300 | 6·740 | 1·87° | 71·0 | „ |

Nr. 6 bis 9 wurden mit derselben Menge Naphthalin ausgeführt.

Die gefundenen Zahlen bewegen sich derart um die theoretische Zahl, dass ich weitere Bestimmungen für überflüssig hielt; die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit dem theoretischen Wert ist in Wirklichkeit noch besser, als aus obiger Tabelle erhellt, weil dieselben auf Gewichtsprozente der Gesamtlösung berechnet sind. Nach dem Gesetze des osmotischen Drucks ist aber die Depression für 1 g der Substanz auf das Volum von 100 g des Lösungsmittels zu beziehen und folglich sind die angeführten Molekulardepressionen mit $\frac{\text{s. g des geschmolzenen Naphthalins}}{\text{s. g der geschmolzenen Gesamtsubstanz}}$ zu multiplizieren. Für Körper, schwerer als Naphthalin, z. B. $C_6Cl_6$, $C_6H_4Br_2$, wird diese Zahl daher kleiner (i. c. um etwa 3 bis 4 Einheiten). Diese Korrekturen habe ich nicht vorgenommen, weil die Dichten der gelösten Substanzen beim Schmelzpunkt des Naphthalins in wenigen Fällen genau bekannt sind und übrigens die Dichten der Lösungen nur annähernd aus jenen Dichten und der des Naphthalins zu berechnen sind.

Ich beabsichtige, auch die Konstanten für andere Körper: Menthol, Kamphen, Anethol, *p*-Toluidin, Fettsäuren u. s. w. zu bestimmen.

# Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Erniedrigung der Dampfspannung.

Von

**Svante Arrhenius.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

In letzter Zeit ist bei der Behandlung des osmotischen Druckes eine sehr einfache Betrachtungsweise, welche ursprünglich von Sir W. Thomson für die Ableitung des Zusammenhanges zwischen Dampfdruck und Oberflächenkrümmung eingeführt wurde, mehrmals zur Anwendung gekommen.[1]) Diese Betrachtungsweise eignet sich auch sehr gut zur Herleitung der numerischen Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfspannungserniedrigung. Dabei kommt nämlich, wie unten gezeigt wird, nur die Behandlung eines leicht zu berechnenden Gleichgewichtszustandes vor und man entgeht gänzlich der früher angewandten[2]) Berechnung der bei einem umkehrbaren Kreisprozess ausgeführten Arbeitsgrössen, welche für die mit der mechanischen Wärmetheorie weniger Vertrauten nicht unbedeutende Schwierigkeiten darbietet.

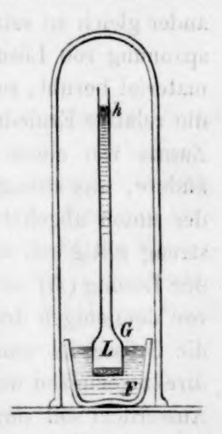


Fig. 1.

Sei $G$ ein auf seiner Unterseite mit einer sogenannten halbdurchlässigen Wand versehenes Gefäss, welches oben in ein langes Rohr ausgezogen ist. Dieses Gefäss sei in eine Flüssigkeit $F$ gestellt und innen mit der Lösung $L$ eines in derselben Flüssigkeit gelösten Körpers $A$ gefüllt. Die halbdurchlässige Wand sei von der Art, dass nur das Lösungsmittel $F$ durchgehen kann, der gelöste Körper $A$ aber nicht.

Es tritt dann mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, sobald die Höhe ($h$) der Lösung $L$ so gross ist, dass sie einen Druck auf die in dem

---

[1]) Gouy et Chaperon: Ann. ch. ph. 6, 13, 124. (1888). Ostwald: Humboldt 1889, S. 1. Duhem: Journ d. phys. 7, 1 und 391 (1888).

[2]) van't Hoff: Diese Zeitschr. 1, 494. (1887).

Niveau der Flüssigkeit $F$ liegenden Teile ausübt, welcher gleich dem sogenannten osmotischen Druck der Lösung $L$ ist. Bei diesem Gleichgewichtszustand geht die Flüssigkeit $F$ weder in der einen, noch in der anderen Richtung durch die halbdurchlässige Wand. Ebenso ist es ersichtlich, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit $F$ bei $h$ in dem Rohr des Gefässes $G$ und ausserhalb desselben derselbe sein muss, denn andernfalls würde ein Destillationsprozess zustandekommen, welcher die Steighöhe der Lösung $L$ in dem Rohr vergrössern oder verkleinern würde. Dieser Umstand würde das Gleichgewicht in der Nähe der halbdurchlässigen Wand stören und eine Strömung der Flüssigkeit $F$ stattfinden, entweder in der Richtung von $L$ nach $F$ oder umgekehrt. In dieser Weise würde offenbar ein Perpetuum mobile verwirklicht sein, was unmöglich ist. Also muss die Voraussetzung, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit $F$ innerhalb des Steigrohres und ausserhalb desselben verschieden sei, mit der Wirklichkeit in Widerspruch stehen.

Es ist daher bewiesen, dass der Dampfdruck der Lösung $L$ gleich demjenigen der Flüssigkeit $F$ (in Bezug auf den gemeinsamen Bestandteil $F$) auf die Höhe $h$ über der Flüssigkeitsoberfläche sein muss. Es gilt also, zwei Ausdrücke von diesem Dampfdruck zu schaffen und diese einander gleich zu setzen. Wir werden dabei Raoults Gesetz für die Dampfspannung von Lösungen, welches auf einem sehr reichen Beobachtungsmaterial beruht, zu Grunde legen. Dieses Gesetz setzt auch voraus, dass die relative Erniedrigung der Dampfspannung einer Flüssigkeit ($F$) durch Zusatz von einem fremden Körper ($A$) sich mit der Temperatur nicht ändere, was streng nur für sehr verdünnte Lösungen berechtigt ist. Da der unten abgeleitete Zusammenhang nur für sehr verdünnte Lösungen streng giltig ist, so wollen wir auch voraussetzen, dass die Verdünnung der Lösung ($L$) so gross ist, dass das spezifische Gewicht derselben nicht von demjenigen des reinen Lösungsmittels ($F$) merkbar abweicht. Über die Grösse des osmotischen Druckes, welche nur in sehr wenigen Fällen direkt gemessen worden ist, wollen wir annehmen, dass sie unbekannt sei. Ausserdem soll vorausgesetzt sein, dass für die Dämpfe der Flüssigkeit $F$ die Gasgesetze (von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro) gültig seien.

Es enthalte nun die Lösung $L$ $m$ Kilogramm-Molekel des gelösten Körpers ($A$) und $n$ Kilogramm-Molekel des Lösungsmittels ($F$), wobei $n:m$ eine grosse Zahl sei. Dann ist, wenn $p$ (mm Quecksilber) den Dampfdruck der Flüssigkeit $F$ in der Nähe ihrer Oberfläche darstellt, der Dampfdruck der Lösung ($L$) an ihrer Oberfläche bei derselben Temperatur gleich $p\left(1-\frac{m}{n}\right)$ mm Quecksilber nach dem Raoultschen Gesetze.

In Kilogramm per Quadratmeter wird also die Druckdifferenz gleich

$$\frac{m}{n} \cdot \sigma \cdot p, \qquad (1)$$

wo $\sigma$ das Gewicht (in kg) eines Liters Quecksilber ist. Dies ist der eine Ausdruck für die Verschiedenheit im Druck der Dämpfe an den freien Oberflächen des Lösungsmittels ($F$) und der Lösung ($L$).

Den anderen Ausdruck erhalten wir leicht folgendermassen. Die Verschiedenheit des Dampfdruckes an den beiden Oberflächen ist gleich dem Gewicht der vertikalen Dampfsäule, welche zwischen den beiden Oberflächen liegt. Das Gewicht eines Kubikmeters Luft von der absoluten Temperatur $T$ und dem Quecksilberdrucke $p$ ist gleich

$$1 \cdot 293 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{760} \text{ Kilogramm.}$$

Wenn das Molekulargewicht des Lösungsmittels $F$ im Gaszustande gleich $M$ angenommen wird, so ist unter gleichem Volumen, Druck und Temperatur das Gewicht der Dämpfe von $F$ nach dem Avogadroschen Gesetz $M:2$ mal so gross, wie das Gewicht von Wasserstoffgas, und da dieses 14·45 mal leichter als Luft ist, so wird das Gewicht eines Kubikmeters von Dampf der Flüssigkeit $F$ gleich

$$\frac{M}{28 \cdot 9} \cdot 1 \cdot 293 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{760} \text{ Kilogramm.}$$

Dies ist also der Druck, welchen eine 1 m hohe Säule von diesem Dampf auf eine Oberfläche von 1 qm ausübt.

Sei jetzt die Höhendifferenz zwischen den beiden freien Oberflächen gleich $h$ (die osmotische Höhe in $m$), der osmotische Druck in mm Quecksilber gleich $x$ (unbekannt) und das spezifische Gewicht der Flüssigkeit $F$ (sowie der Lösung $L$) gleich $s$. Dann gilt für den „osmotischen Druck“, welchen die Säule $h$ der Lösung auf die halbdurchlässige Wand ausübt, die Gleichung:

$$x \cdot \frac{1}{1000} \cdot \sigma = h \cdot s.$$

Der Druck, welchen eine Dampfsäule von der Höhe $h$ auf eine Oberfläche von 1 qm ausübt, ist also gleich

$$x \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{\sigma}{s} \cdot \frac{M}{28 \cdot 9} \cdot 1 \cdot 293 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{760} \text{ Kilogramm.} \qquad (2)$$

Dies ist also der zweite Ausdruck der Druckverschiedenheit der Dämpfe an den beiden freien Oberflächen des Lösungsmittels ($F$) und der Lösung ($L$). Durch Vergleichung der Ausdrücke (1) und (2) bekommen wir:

$$\frac{m}{n} = \frac{1\cdot293}{28900.760} \cdot x \cdot \frac{M}{s} \cdot \frac{273}{T},$$

und der osmotische Druch $x$ wird gleich

$$x = \frac{m}{n} \cdot \frac{28900.760}{273.1\cdot293} \cdot \frac{s}{M} \cdot T. \qquad (3)$$

Da $m$, $n$, $s$ und $M$ konstante Grössen sind, so ist also unter übrigens gleichen Umständen der osmotische Druck der absoluten Temperatur ($T$) direkt proportional. Dieser Satz hat dieselbe Gültigkeit, wie derjenige, dass die Dämpfe des Lösungsmittels $F$ dem Gay-Lussacschen Gesetz unterworfen sind, da dieses Gesetz als streng gültig angenommen worden ist.

Um den Ausdruck (3) noch mehr zu vereinfachen, bemerken wir, dass $n$ die Anzahl von Kilogrammmolekeln der Flüssigkeit $F$ in der Lösung $L$ darstellt. Da wir das Gewicht des gelösten Körpers ($A$) gegen dasjenige des Lösungsmittels, zufolge der sehr grossen Verdünnung der Lösung, vernachlässigen können, so ist das Gewicht der Lösung gleich $n \cdot M$ Kilogramm, da $M$ das Molekulargewicht von $F$ ist. Daher wird das Volumen $V$ der Lösung ($L$) gleich $n \cdot M : 1000\, s$ Kubikmeter, nachdem $s$ das spezifische Gewicht der Lösung ist. Führen wir dies in die Gleichung (3) ein, so wird:

$$\frac{x \cdot V}{T} = m \cdot \frac{28\cdot9.760}{273.1\cdot293}. \qquad (4)$$

Wenn man in dieser Gleichung $x$ durch $p$ ersetzt, so erhält man die gewöhnliche Gasgleichung, worin $p$ den Druck in mm Quecksilber darstellt, welcher von einer $m$ Kilogrammmolekel in $V$ Kubikmeter bei der absoluten Temperatur $T$ enthaltenden Gasmasse ausgeübt wird. Da $x$ den osmotischen Druch in mm Quecksilber einer Lösung von $m$ Kilogrammmolekel in $V$ Kubikmeter bei der absoluten Temperatur $T$ darstellt, so ersieht man aus Gleichung (4), dass der osmotische Druck einer Lösung genau so gross ist, wie der Dampfdruck einer gleich viele Molekel pro Volumeinheit enthaltenden Gasmasse (Gesetz von van't Hoff).

Ebensogut, wie oben das van't Hoffsche Gesetz aus dem Raoultschen abgeleitet worden ist, könnte man natürlich umgekehrt dieses aus jenem folgern. Dabei ist zu bemerken, dass bei der Berechnung der relativen Dampfdruckerniedrigung, welche dem Verhältnis der Anzahl von Molekeln des gelösten Körpers zu der Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels gleich ist, das Molekulargewicht des Lösungsmittels, wie leicht zu ersehen ist, aus der Dampfdichte desselben bei derselben Temperatur abzuleiten ist. Da dieses aus der Dampfdichte bestimmte Molekulargewicht bisweilen mit der Temperatur sich stark ändert, so ist unter solchen Ver-

hältnissen eine entsprechende Änderung der relativen Dampfdruckerniedrigung zu erwarten.

Um uns die von van't Hoffs Gesetz erforderte Analogie zwischen Gasen und gelösten Körpern anschaulich zu machen, denken wir uns folgende Anordnung. In ein äusseres mit einem Kolben *K* versehenes Gefäss *A* ist eine zweites Gefäss *B* eingeschlossen. Denken wir uns das Gefäss *B* mit Stickstoffgas bis zum Drucke *p* gefüllt und in *A* eingeführt, welches Wasserstoff enthält. Die Wände von *B* seien für Wasserstoff durchdringlich, für Stickstoff aber nicht (diese Bedingung ist einigermassen erfüllt, wenn *B* aus Palladium oder Platin dargestellt ist, besonders bei höheren Temperaturen). Der Druck in *A* kann durch *K* reguliert werden; er sei gleich *P* angenommen. Nach dem Hineinbringen von *A* in *B* fängt Wasserstoff an in *B* hinein zu diffundieren. Der Druck in *B* wird zuletzt aus zwei Komponenten bestehen, wovon der eine dem Partialdruck *p* des Stickstoffes, der andere dem Partialdruck des Wasserstoffes, welcher an beiden Seiten der Wand von *B* gleich (also *P*) sein muss, gleich ist. Der Überdruck in *B*, welcher als der osmotische Druck des in *B* befindlichen Stickstoffes aufgefasst werden kann, ist gleich dem Gasdrucke derselbe Menge von Stickstoff. Denken wir uns jetzt Wasserstoff durch Wasser und Stickstoff durch Alkoholdampf ersetzt, so wird dieser Dampf am Anfang einen Druck *p* besitzen. Nachher diffundiert Wasser unter dem beliebigen Drucke *P* (welcher in diesem Fall nicht kleiner als der Dampfdruck des Wassers bei derselben Temperatur sein darf, wenn überhaupt das Wasser als Flüssigkeit bestehen soll) in *B* hinein und löst den Alkohol. Der osmotische Druck des Alkohols (d. h. der Überdruck in *B* über den Druck in *A*) ist in diesem Falle, wie im vorigen, gleich dem Gasdrucke (*p*) von derselben Menge Alkoholdampf (nach van't Hoffs Gesetz). Natürlich kann es vorkommen, dass das Maximum der Dampfspannung des in *B* eingeschlossenen Körpers so klein ist, dass die Flüssigkeit in *A* mehr davon zu lösen vermag (wie in den meisten Fällen bei Wasser; auch das umgekehrte ist möglich). Dies veranlasst aber keine prinzipielle Verschiedenheit, sondern der osmotische Druck des in *B* eingeschlossenen (gelösten) Körpers ist in diesem Falle gleich dem Gasdrucke, welchen dieselbe Menge von diesem Körper ausüben würde, wenn sie vollkommen vergast in *B* eingeschlossen wäre.

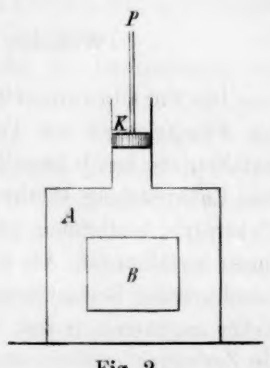


Fig. 2.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Januar 1889.

# Über freie Jonen.

Von

**Wilhelm Ostwald und Walther Nernst.**

Die von Clausius eingeführte Annahme, dass in elektrolytisch leitenden Flüssigkeiten ein Teil der elektrolytischen Molekeln in die Jonen zerfallen sei, hat bekanntlich in neuerer Zeit von S. Arrhenius insofern eine Entwickelung erfahren, als er den Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyts bestimmen lehrte, welcher unter gegebenen Verhältnissen in Jonen zerfallen ist. Als übereinstimmendes Ergebnis einer ganzen Anzahl verschiedener Bestimmungsmethoden stellte sich heraus, dass nicht, wie bisher angenommen war, ein verschwindend kleiner Anteil des Elektrolyts die Zerlegung erfährt, sondern dass bei den meisten Neutralsalzen, sowie den starken Säuren und Basen umgekehrt nur ein kleiner Bruchteil unzerlegt in der Lösung existiert, während die Hauptmenge sich in Jonen zu spalten pflegt.

Während man mit der älteren unbestimmten Theorie sich so gut wie ausnahmslos einverstanden erklärt hat, stösst die neuere bestimmte Form derselben immer noch auf Widerspruch. Zwar ist durch einen von uns[1] der Nachweis geführt worden, dass man in elektrostatisch geladenen Elektrolyten freie Jonen annehmen muss, wenn man sich nicht mit den Grundgesetzen der Elektrizitätslehre in Widerspruch setzen will, doch ist die Möglichkeit der experimentellen Ausführung des dort angegebenen Versuchsschemas uns gegenüber gesprächsweise von so massgebender Seite in Zweifel gezogen worden, dass wir es für unsere Pflicht gehalten haben, auch in experimenteller Richtung jeden möglichen Zweifel zu entfernen.

Bekanntlich sind die bei elektrolytischen Vorgängen bewegten Elektrizitätsmengen ausserordentlich gross gegenüber denen, welche elektrostatisch gehandhabt werden können, und um elektrolytische Wirkungen statischer Elektrizität zu beobachten, ist daher eine besondere Feinheit der Mittel erforderlich. Wurden wir doch u. a. darauf hingewiesen, dass ein bis zur Schlagweite geladener Luftkondensator eine nach Quadratkilometern zu bemessende Ausdehnung haben müsse, um bei der Entladung nur ein Milligramm Wasserstoff in Freiheit zu setzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 271. 1888.

Doch ist ein Milligramm Wasserstoff sehr viel mehr, als zum Nachweis der Elektrolyse erforderlich ist. Diese Menge nimmt einen Raum von 12 bis 13 ccm unter gewöhnlichen Verhältnissen ein. Überlegt man, dass man unter der Lupe leicht ein Bläschen von 0·1 mm Durchmesser, unter dem Mikroskop ein solches von 0·01 mm sehen kann, so schrumpft die erwähnte riesige Ausdehnung des Kondensators erheblich, nämlich auf den zehnmillionsten, resp. zehntausendmillionsten Teil ein, und seine Seiten bemessen sich nur mehr nach Dezimetern oder Centimetern.

Die günstigsten Verhältnisse, welche wir für die Beobachtung der kleinen Wasserstoffmengen aufzufinden wussten, liegen in den Kapillaren des Lippmannschen Elektrometers vor, und in der That gelingen die Versuche mittelst desselben so leicht, dass sie mit den geringsten Mitteln und ohne jede besondere Massnahme ausgeführt werden können. Folgende Anordnung gestattet bequemes und sicheres Arbeiten.

Ein mit einem Glashahn versehenes Rohr von 30 bis 40 cm Länge wird an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogen, deren Lumen so bemessen wird, dass der Druck des bis zur Höhe eingefüllten Quecksilbers soeben den kapillaren Gegendruck überwindet und das Metall auszutropfen beginnt. Man befestigt die Röhre senkrecht in einem Halter und lässt ihre Spitze in verdünnte Schwefelsäure tauchen. Durch Saugen am oberen Ende wird das Quecksilber in der Kapillaren gehoben und die Schwefelsäure dringt nach; durch passendes Handhaben des Hahnes bringt man dann die Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure an einen geeigneten Ort, etwa in der Mitte der Kapillare. Ein in das Rohr eingeschmolzener Platindraht vermittelt die Leitung zum Quecksilber. Mit dieser Vorrichtung haben wir folgende Versuche gemacht.

1. Ein grosser Glaskolben wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, nachdem sein Bauch aussen mit Stanniol beklebt und sein Hals der besseren Isolierung wegen mit Schellack gefirnisst war. Der Inhalt des Kolbens stand durch einen nassen Faden mit der Schwefelsäure des vorbeschriebenen Instrumentes, das wir die Kapillarelektrode nennen wollen, in Verbindung, der Kolben selbst war durch eine Hartgummiplatte, auf der er stand, isoliert. Der positive Pol einer kleinen Elektrisiermaschine wurde mit der äusseren Belegung des Kolbens in Verbindung gebracht, das Quecksilber der Kapillarelektrode mit der Erde verbunden. Sowie die Elektrisiermaschine in Bewegung gesetzt wurde, ging der Meniskus der Kapillarelektrode heftig nach oben, und in demselben Augenblicke hatten sich mehrere Gasbläschen ausgeschieden, welche den Quecksilberfaden an einigen Stellen geteilt hatten.

Untersuchen wir nun die Vorgänge näher. Durch Zuführung posi-

tiver Elektrizität an die äussere Belegung des Kolbens wurde die negative Elektrizität im Inneren desselben angezogen und festgehalten, die positive dagegen abgestossen. Letztere ging durch den Faden in die Kapillarelektrode über, und durch den Platindraht der letzteren in die Erde. Ein geschlossener Strom ist nicht vorhanden, die ganze eintretende Bewegung der Elektrizität geschieht durch Influenz.

Nun beruht der von einem von uns (a. a. O.) gegebene Beweis für das Dasein freier Jonen in elektrisch geladenen Elektrolyten auf dem Faradayschen Gesetz, nach welchem in Elektrolyten die Elektrizität nicht anders als gleichzeitig mit den Jonen sich bewegt. Fände, wie uns von hochgeschätzter Seite als möglich eingewendet wurde, bei der Influenzwirkung eine metallische Leitung durch den Elektrolyten statt, so wäre kein Grund für das Auftreten von Wasserstoff an der Elektrode vorhanden; umgekehrt beweist letzteres, dass elektrolytische Leitung stattfand, d. h. dass freie Jonen vorhanden waren und sich bewegt hatten.

Es findet sonach in Übereinstimmung mit der früheren Betrachtung (u. a. O. S. 272) folgendes statt:

In dem Masse, als sich die äussere Belegung des Kolbens positiv ladet, findet eine Anziehung der negativen Jonen $SO^4$ der Schwefelsäure statt. Die positiven Jonen $H$ werden dagegen abgestossen und verschieben sich durch den nassen Faden bis an das Quecksilber, wo sie ihre Elektrizität abgeben und als gewöhnlicher Wasserstoff erscheinen.

Man könnte gegen diesen Versuch einwenden, dass durch das Glas hindurch eine elektrolytische Elektrizitätsbewegung stattfinden könnte, so dass die Ausscheidung von Wasserstoff von dieser, und nicht von der Influenzelektrizität herrühre. Dieser Einwand entfällt schon dadurch, dass die benutzte Leidnerflasche ihre Ladung sehr gut hielt; er wird ausserdem durch folgenden Versuch widerlegt.

2. Während die äussere Belegung des Kolbens mit der Erde verbunden ist, führt man der Schwefelsäure im Inneren desselben mittelst eines nassen Fadens positive Elektrizität zu. Dann unterbricht man die Leitung zur Elektrisiermaschine und stellt, ebenfalls mittelst eines nassen Fadens, die Verbindung der Schwefelsäure des Kolbens mit der der Kapillarelektrode her, während das Quecksilber derselben zur Erde abgeleitet ist. Alsbald zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie früher, der Quecksilberfaden zuckt nach oben und zwischen ihm und der Schwefelsäure sind Gasbläschen sichtbar.

Die Erklärung dieses Versuches ist ganz ähnlich der des ersteren. Indem die Elektrisiermaschine positive Elektrizität der Schwefelsäure zuführt, neutralisiert sie die negativen Jonen derselben, welche an der

Stelle, wo der nasse Faden den Konduktor berührt, sich mit dem Metall desselben verbinden. Die positiven Jonen ordnen sich den Gesetzen der statischen Elektrizität gemäss an der Oberfläche des Leiters, insbesondere der äusseren Belegung gegenüber an. Verbindet man alsdann die Schwefelsäure durch Vermittelung der Kapillarelektrode mit der Erde, so bewegt sich die positive Elektrizität mit dem Wasserstoff bis zum Quecksilber; erstere geht dort weiter, der letztere bleibt unelektrisch zurück und scheidet sich gasförmig aus.

3. Ein ähnlicher Versuch lässt sich folgendergestalt anstellen. Die Schwefelsäure der Kapillarelektrode wird mit der Erde, das Quecksilber derselben mit einer Metallplatte von einigen Decimetern Seite verbunden. Man nähert der letzteren eine negativ geladene zweite Platte, und alsbald erscheint wiederum ein Wasserstoffbläschen am Quecksilbermeniskus. Hier wird die positive Elektrizität aus der Erde gegen die erste Platte bewegt, und muss an der Elektrode den mit ihr bis dahin vergesellschaftet gewesenen Wasserstoff wieder in Form einer Gasblase zurücklassen.

4. Verbindet man das obere Quecksilber eines Lippmannschen Kapillarelektrometers mit einer isoliert aufgestellten Metallkugel und unterwirft diese durch Nähern und Entfernen von geriebenen Glas- oder Ebonitstangen einer Influenzwirkung, so bewegt sich der Quecksilberfaden des Elektrometers um erhebliche Strecken in dem vorauszusehenden Sinne. Die Bewegungen im Kapillarelektrometer entstehen bekanntlich durch Änderungen der Oberflächenspannung, welche ihrerseits durch Änderungen der Potentialdifferenz der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche von Quecksilber und Schwefelsäure bedingt werden. Es findet mit anderen Worten durch die Influenzwirkung eine Polarisation des Quecksilbermeniskus statt. Eine Polarisation kann aber nur durch materielle Änderungen an der Grenzschicht hervorgerufen werden; die Elektrizitätsbewegung, welche bei diesem Versuche in der Schwefelsäure des Elektrometers bewirkt wird, ist somit eine elektrolytische, d. h. mit Jonenbewegung verbundene, und selbst diese äusserst geringen Elektrizitätsmengen werden nicht etwa durch eine Spur metallischer Leitung vermittelt.

Um schliesslich uns davon zu überzeugen, dass bei den gewählten Dimensionen ein Auftreten deutlich sichtbarer Elektrolyse nichts Unwahrscheinliches hat, wurde Versuch 1) unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse wiederholt. Die Kapazität des Kolbens für kurzdauernde Ladung ermittelte man durch galvanometrische Messung, indem derselbe von einer elektromotorischen Kraft mehrmals in der Sekunde mittelst einer mechanischen Vorrichtung geladen und durch ein empfind-

liches Galvanometer entladen wurde; aus dem Vergleich des so erhaltenen Ausschlags mit demjenigen, welcher entstand, als ein kleiner Bruchteil der obigen elektromotorischen Kraft direkt in die Galvanometerleitung eingeschaltet wurde, ergab sich die gesuchte Kapazität im elektromagnetischen Mass zu $6 \cdot 9 \times 10^{-18}$ (cgs). Bei dem Versuch wurde der Kolben, aus der Funkenstrecke (0·1 mm) geschätzt, zum Potential von 800 Volt $= 8 \times 10^{10}$ absoluten Einheiten geladen, so dass die influenzierte Elektrizitätsmenge, welche die Kapillarelektrode passierte, $5 \cdot 5 \times 10^{-7}$ betrug. Da die Elektrizitätsmenge 1 (cgs) 0·104 mg $H$ in Freiheit setzt, so hätten unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen $6 \cdot 3 \times 10^{-7}$ ccm $H$ in der Kapillare zum Vorschein kommen müssen.

Thatsächlich fand sich in ihr nach Beendigung des Versuchs ein Gasbläschen vor, dessen Länge etwa das doppelte des inneren Durchmessers der Kapillare betrug. Aus der Beobachtung, dass die an die Kapillarelektrode angesetzte Glasröhre 23 ccm hoch mit Quecksilber angefüllt werden musste, damit dieses in die (mit Luft erfüllte) Kapillare bis zu etwa der Stelle eindrang, wo früher das Bläschen erschienen war, berechnet sich unter Benutzung der Quinckeschen Zahlen für die Oberflächenspannung des Quecksilbers der innere Radius $r$ an dieser Stelle zu $3 \cdot 7 \times 10^{-3}$ cm. Schätzen wir das Volum des Gasbläschens als Ellipsoid mit den Axen $r$, $r$, $2r$, so ergiebt sich dasselbe zu $4 \cdot 3 \times 10^{-7}$ ccm, also in einer Übereinstimmung mit dem berechneten Werte, welche in Anbetracht der vielen eingehenden Faktoren, die teilweise mit sehr grosser Unsicherheit behaftet sind, als genügend angesehen werden kann.

Es steht somit fest, dass die Elektrizitätsbewegung in Elektrolyten dem Faradayschen Gesetz entsprechend nur unter gleichzeitiger Bewegung ponderabler Massen, der Jonen, erfolgen kann, und dass somit in elektrostatisch geladenen Elektrolyten eine der Elektrizitätsmenge entsprechende Anzahl freier Jonen vorhanden sind. Dieselben werden sich, den elektrostatischen Gesetzen gemäss, wesentlich an der Oberfläche des Leiters anordnen.

Es kann nun aber noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht diese freien Jonen erst im Augenblicke der elektrostatischen Ladung in Freiheit gesetzt worden sind, so dass gleichzeitig mit der Scheidung der Elektrizitäten eine Art Elektrolyse im Inneren der Flüssigkeit selbst verbunden wäre. Gegen diese Annahme hat indessen schon Clausius seine unwiderlegt gebliebenen Einwände erhoben,[1]) welche wesentlich darauf hinauslaufen, dass die Elektrizitätsbewegung in Elektrolyten den aller-

---

[1]) Pogg. Ann. **101**, 338. 1857.

schwächsten elektromotorischen Impulsen gehorcht, was nicht möglich wäre, wenn die Elektrizität vorher eine merkliche Arbeit leisten müsste. Durch die nachfolgenden Betrachtungen hoffen wir zu erweisen, dass eine solche Annahme nicht nur den von Clausius angeführten Verhältnissen widerspricht, sondern auch zu Konsequenzen führt, die mit den Hauptsätzen der Thermodynamik unvereinbar sind.

Denken wir uns zunächst einen metallischen Leiter in Form einer sehr dünnen horizontalen Kreisscheibe angeordnet, welche um eine durch ihren Mittelpunkt gehende senkrechte Axe drehbar ist. An einer Stelle sei oberhalb- wie unterhalb der Scheibe je eine Platte eines Kondensators angebracht; zwischen beiden bestehe eine bestimmte Potentialdifferenz. Setzt man die Scheibe in Bewegung, so ist dazu keine Arbeit erforderlich, vorausgesetzt, dass die Bewegung so langsam ist, dass die durch die Verschiebung der Elektrizitäten in dem Leiter von sehr kleinem Widerstande bedingte Joulesche Wärme, die dem Quadrat der Stromstärke proportional ist, vernachlässigt werden kann. Ersetzen wir jetzt die Metallscheibe durch einen gleichgeformten Elektrolyten, so ist zur Drehung desselben, wenn das Coulombsche Gesetz auch für elektrolytische Leiter Geltung hat, gleichfalls keine Arbeit erforderlich. Nimmt man nun an, dass bei der elektrostatischen Ladung eines Elektrolyten Arbeit zur Trennung der Jonen verbraucht werde, so muss dieselbe als Wärme der Umgebung entzogen werden, und der Teil des Elektrolyts, welcher zwischen die Kondensatorplatten tritt, muss sich abkühlen. Beim Austritt aus dem elektrischen Felde werden sich die Jonen wieder vereinigen und eine gleiche Wärmemenge erzeugen. Wir hätten somit einen Apparat, in welchem wir ohne Arbeitsaufwand fortdauernd Temperaturdifferenzen erzeugen können, was dem zweiten Hauptsatze widerspricht.

Dieser hier zunächst in möglichst anschaulicher Form gegebene Beweis lässt sich, was bisher noch nicht beachtet wurde, mit Hülfe einer in der Thermodynamik vielfach benutzten Schlussweise in ganz allgemeiner Gestalt führen, wodurch, wie das in der Natur derartiger Betrachtungen liegt, von vornherein die Möglichkeit ausgeschlossen wird, dass durch bestimmte experimentelle Anordnungen ein gegenteiliger Erfolg erzielt werden könne.

Um die Ideen zu fixieren, betrachten wir folgenden einfachen Fall. Eine Metallkugel sei konzentrisch von einer weiteren, aus der Lösung eines Elektrolyten gebildeten Hohlkugel umgeben, doch so, dass zwischen beiden eine isolierende Luftschicht sich befindet. Irgend eine Vorrichtung ermögliche es, der Metallkugel beliebige positive oder negative elektrostatische Ladungen mitzuteilen; dabei sei die Hohlkugel mit einer Masse

derselben Lösung von so beträchtlicher Kapazität in Verbindung, dass durch die elektrischen Ladungen der Metallkugel das Potential jener nicht merklich geändert wird. Bekanntlich wird nach den Gesetzen der Elektrostatik unter diesen Umständen durch eine bestimmte Ladung der inneren Kugel eine gleich grosse Elektrizitätsmenge vom entgegengesetzten Zeichen auf der Hohlkugel influenziert, welche sich auf der Innenfläche derselben anhäuft, und zwar in Gestalt der freien Jonen, vorausgesetzt, dass auch auf die von letzteren mitgeführte Elektrizität das Coulombsche Gesetz Anwendung findet.

Wir hielten es nicht für überflüssig, diese Voraussetzung, so wahrscheinlich sie auch ist, experimentell zu prüfen, umsomehr als dies mit grosser Schärfe geschehen kann. Wenn nämlich die im Innern der elektrolytischen Hohlkugel und die auf der Oberfläche der Metallkugel aufgehäuften Elektrizitäten nicht gleich gross wären, so würde dies von aussen an dem Vorhandensein einer elektrostatischen Wirkung erkennbar sein, die elektrolytische Hohlkugel würde sich nicht wie ein für elektrostatische Kraftlinien undurchdringlicher Schirm verhalten. Es war also experimentell zu entscheiden, ob eine passend angebrachte elektrolytische Scheibe ebenso Schirmwirkung übt, wie eine aus einem Metall gebildete.

Zu diesem Zwecke wurde aus über Holzrahmen aufgespanntem Zinkblech ein grosser Metallkasten angefertigt, in dessen Innern eine kleine Influenzelektrisiermaschine aufgestellt war. Die eine Vertikalseite enthielt einen kreisförmigen Ausschnitt, welcher aussen durch eine elektrolytische Scheibe (zwischen zwei Glasplatten eingepresstes, mit $\frac{1}{10}$-normaler Salzsäure getränktes Fliesspapier) reichlich bedeckt wurde. Zu beiden Seiten derselben befanden sich runde Metallscheiben von 25 cm Durchmesser, deren eine, im Innern des Kastens befindlich, mit dem einen Pol der Elektrisiermaschine, deren andere mit dem Goldblatt eines Hankelschen Elektrometers in Verbindung war. Der andere Pol der Maschine war mit dem Kasten, letzterer mit der Erde in leitender Verbindung. Die elektrolytische Scheibe stand mittels einer unpolarisierbaren Elektrode (Quecksilber mit $Hg_2Cl_2$ überschüttet) ebenfalls mit der Erde in Kontakt. Bei Erregung der Maschine und Kommutieren der beiden Polleitungen, was von aussen besorgt werden konnte, zeigte sich, wie erwartet, keine Wirkung auf das Elektrometer. Wenn die Schirmwirkung auch nur bis auf $\frac{1}{1000}$ unvollständig gewesen wäre, hätte es uns nicht entgehen können.

Somit ist die oben gemachte Voraussetzung durchaus zulässig und wir können den Zustand des beschriebenen Systems als bedingt durch die beiden Veränderlichen, absolute Temperatur $T$ und elektrostatische Ladung $E$ der Metallkugel, ansehen, wenn wir die Änderungen von $E$ so

langsam vor sich gehen lassen, dass die Konzentrationsänderungen, welche durch die Influenz von $dE$ erzeugt werden und von der ungleichen Beweglichkeit der Jonen herrühren, sich ausgleichen, ehe wir zu einem neuen Zuwachs von $E$ übergehen, und dass die durch die Elektrizitätsbewegungen erzeugte Joulesche Wärme verschwindet. Beide Bedingungen sind derart, wie man sie bei thermodynamischen Ableitungen zu machen gewohnt ist.

Wir setzen den ersten Hauptsatz, wonach die dem System zugeführte Wärmemenge $dQ$ zu Vergrösserung der innern Energie $U$ und zur Leistung äusserer Arbeit verwendet wird, in der Form an

$$dQ = dU + aEdE; \tag{1}$$

$a$ ist eine Konstante, welche von den Dimensionen des Systems abhängt; in dem speziellen Fall, den wir hier betrachten, beträgt sie $\frac{D}{R(R+D)}$, wo $R$ den Radius der Metallkugel und $D$ die Dicke der zwischen ihr und der Hohlkugel befindlichen Schicht bedeutet, indem nach Clausius[1]) die Arbeit, welche bei der Entladung von $E$ auf $E'$ geleistet wird,

$$\frac{1}{2}(E-E')^2 a$$

zu setzen ist.

Gleichung (1) lässt sich in der Weise umformen:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{dU}{dE} + aE\right)dE. \tag{2}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist $\frac{dQ}{T} = dS$ eine eindeutige Funktion von $T$ und $E$; es ist somit

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T}\frac{dU}{dT};\ \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}\left(\frac{dU}{dE} + aE\right).$$

Differenzieren wir beide Gleichungen bezw. nach $E$ und $T$, so wird

$$\frac{d^2S}{dTdE} = \frac{1}{T}\frac{d^2U}{dTdE};\ \frac{d^2S}{dTdE} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{dU}{dE} + aE\right) + \frac{1}{T}\frac{d^2U}{dTdE}$$

Es ist also

$$o = \frac{dU}{dE} + aE. \tag{3}$$

Dies in Gleichung (2) eingesetzt, giebt

$$dQ = \frac{dU}{dT}dT,$$

oder, wenn wir uns den Vorgang isotherm verlaufend denken

$$dQ = o, \tag{5}$$

[1]) Pogg. Ann. 86, 337.

d. h. zur Trennung der Molekeln in die Jonen, welche die Influenzelektrizität liefern, wird keine Arbeit erfordert, und wir können allgemein schliessen, dass die Jonen, welche sich an der Stromleitung beteiligen, im freien Bewegungsstande sich befinden. Dieser Forderung der mechanischen Wärmetheorie entspricht von den bisherigen Anschauungen über Elektrolyse nur die Hypothese von Arrhenius.

Schliesslich sollen noch an dieser Stelle die Vorstellungen dargelegt werden, welche man sich auf Grundlage der Annahme der Präexistenz freier Jonen von dem Vorgange der Elektrolyse machen muss. Wir heben hervor, dass wir hierbei nicht beanspruchen, erheblich Neues zu bringen. Doch erschien es wünschenswert, die Theorie der Elektrolyse einmal von dem neuen Standpunkte aus in ihrer ganzen Einfachheit und Anschaulichkeit darzustellen.

Es sei ein Elektrolyt, etwa eine Lösung von Chlorkalium gegeben, in welchem an zwei Querschnitten die Potentiale $+V$ und $-V$ herrschen. Die erste Wirkung wird darin bestehen, dass sich dem Ohmschen Gesetz gemäss eine elektrostatische Ladung von $+V$ bis $-V$ auf der Oberfläche des Leiters herstellt, die, wie oben nachgewiesen wurde, durch eine Ansammlung positiver, resp. negativer Jonen an der Oberfläche hervergebracht wird. Hierdurch wird, wie das von Kirchhoff für metallische Leiter auseinandergesetzt wurde, eine Triebkraft auf die im Innern vorhandenen Elektrizitäten in dem Sinne hervorgerufen, dass die negative Elektrizität nach einer, die positive nach der anderen Seite sich bewegt. In Elektrolyten ist aber die Elektrizität an die Jonen gebunden; die Triebkraft, welche für die beiden Elektrizitäten gleich und entgegengesetzt wirkt, setzt die Jonen mit Geschwindigkeiten in Bewegung, welche umgekehrt proportional den Reibungswiderständen sind, welche sie erfahren. Die in der Zeiteinheit transportierte Elektrizitätsmenge ist also proportional: erstens der Potentialdifferenz, zweitens der Anzahl freier Jonen, drittens der Summe der Wanderungsgeschwindigkeit der letzteren.

Dies ist der primäre Vorgang bei der elektrolytischen Leitung, wie er sich z. B. realisieren lässt, wenn man einen in sich geschlossenen Leiter zweiter Klasse in einem ungleichförmigen Magnetfelde bewegt. Die gegen die elektrodynamischen Kräfte hierbei geleistete Arbeit erscheint als Joulesche Wärme im Leiter.

Verwickeltere Verhältnisse treten ein, wenn die Elektrizität in einem aus Leitern erster und zweiter Klasse gebildeten System in Bewegung gesetzt wird. Wir nennen die Teile des ersteren, welche an den Elektrolyt grenzen, Elektroden. An diesen verlässt die Elektrizität ihre Träger, die Jonen, um sich auf eine noch nicht näher gekannte Weise (die vielleicht

der im Elektrolyt stattfindenden ähnlich ist) im Metall fortzubewegen. Die Jonen bleiben unelektrisch zurück und bilden, da sie in diesem Zustande nicht beständig sind, entweder miteinander Molekeln (wie $H$, $Cl$ und andere elementare Jonen), oder sie reagieren auf das Lösungsmittel (wie das Jon der Schwefelsäure, $SO^4$, welches nach der Gleichung $2SO^4 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + O^2$ Schwefelsäure und Sauerstoff giebt), oder endlich, sie reagieren auf die Substanz der Elektrode, wenn diese von geeigneter Beschaffenheit ist.

Der Übergang der Elektrizität von den Jonen auf die Elektroden erfolgt im allgemeinen nicht ohne weiteres, sondern er setzt eine bestimmte Potentialdifferenz voraus. Solange diese nicht erreicht ist, verhält sich das aus Elektrolyt und Elektrode gebildete System wie ein Kondensator, indem sich an der Berührungsfläche eine Ansammlung von gleichnamig geladenen Jonen herstellt, welche die entgegengesetzte Elektrizität in der Elektrode bindet und die gleichnamige abströmen lässt. Es bedingt somit, wie bekannt, auch die geringste elektromotorische Kraft in einem zusammengesetzten System einen Strom, derselbe dauert aber nur an, bis der Kondensator geladen ist, und hört dann auf, falls Konvektion ausgeschlossen ist. Wir können hier des weiteren nur auf die grundlegenden Arbeiten hinweisen, durch welche v. Helmholtz diesen Teil der elektrolytischen Vorgänge ins Klare gesetzt hat.

Die eben dargelegten Vorgänge erfolgen an jeder der beiden Elektroden, welche den Leiter zweiter Klasse begrenzen, nur mit umgekehrtem Zeichen, und bedingen die Polarisation derselben. Übereinstimmend mit der Erfahrung zeigt die Theorie, dass bei anwachsenden elektromotorischen Kräften des primären Stromes die elektromotorische Kraft der Polarisation anwächst, bis sie ein Maximum erreicht, bei welchem die Doppelschicht vollkommen ausgebildet ist. Bei weiterer Steigerung der primären Potentialdifferenz erfolgt alsdann der Übergang der Elektrizität von den Jonen auf die Elektrode, der Funkenentladung des Kondensators entsprechend.

Werden die Elektroden im Zustande der Polarisation metallisch verbunden, so dass ihr Potential gleich wird, so hört die Ursache auf, welche die Jonen des Elektrolyts auseinander trieb, und diese beginnen sich durch die Flüssigkeit hindurch zu vereinigen. Dadurch werden die an den Elektroden kondensatorisch gebundenen Elektrizitätsmengen frei und gleichen sich durch die Verbindungsbahn aus.

Diese Auffassung unterscheidet sich etwas von der, welche L. Sohncke (diese Zeitschrift **3**, 8) entwickelt hat, indem die Ursache des Polarisationsstromes in die elektrischen Verhältnisse der Jonen und nicht in die

chemischen Verwandtschaften des Sauerstoffs und Wasserstoffs verlegt wird. Wir sind der Meinung, dass es nicht zulässig ist, die Polarisation durch Jonen mit den elektromotorischen Kräften zu identifizieren, welche durch die Beladung von Platin- oder anderen Elektroden mit Stoffen im gewöhnlichen, unelektrischen Zustande hervorgerufen werden. Auch wissen wir keinen Grund zur Annahme, welche Sohncke macht, dass durch die Gegenwart eines Elektrolyts auch das Wasser in Jonen zu zerfallen disponiert werde. Eine solche Annahme steht vielmehr in striktem Widerspruch zu den Thatsachen, welche Kohlrausch in seinem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Jonen zusammengefasst hat. Die Fortbildung und genaue Bestätigung, welche dies Gesetz neuerdings erfahren hat,[1]) schliesst die Möglichkeit einer messbaren Beteiligung des Lösungswassers bei der Elektrolyse vollkommen aus.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf einen anderen Differenzpunkt in der Auffassung elektrolytischer Vorgänge durch Sohncke und uns hingewiesen (a. a. O., S. 39, Anmerkung). Sohncke nimmt an, dass in einer Chlorkaliumlösung nicht die Jonen $K$ und $Cl$ vorhanden seien, sondern dass dieselben auf das Wasser wirken, um $KOH$ und $HCl$ zu bilden. Indessen ist unzweifelhaft eine Chlorkaliumlösung verschieden von einem Gemenge aus Kali- und Chlorwasserstofflösung, denn stellt man letztere einzeln her und vermischt sie dann, so findet eine bedeutende Wärmeentwickelung statt. Ferner müsste die Elektrolyse einer solchen Lösung nur Kali und Salzsäure geben. Sie giebt aber einerseits Kali und eine äquivalente Menge Wasserstoff, andererseits Chlor, was nur verständlich ist, wenn man $K$ und $Cl$ als die Jonen ansieht, von denen ersteres den Wasserstoff sekundär aus dem Lösungswasser frei macht.

Durch diesen Einwand wird auch die Bemerkung desselben Verfassers (diese Zeitschr. **3**, 10) zu einem Versuche von Hertz getroffen. Doch lässt sich der Grundgedanke jener Erörterung auch nach der unsererseits vertretenen Auffassung festhalten. Dass Chlornatrium in fester Gestalt durchlässig, seine Lösung aber ebenso wie wässerige Salzsäure weniger durchlässig für die aktiven Strahlen ist, fände hiernach seine Erklärung nicht darin, dass beide Lösungen $HCl$ enthalten, sondern darin, dass sie beide $Cl$-Jonen enthalten, denen die fragliche Wirkung zuzuschreiben wäre. Dieselben sind im festen Chlornatrium nicht vorhanden, da dieses kein Leiter ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 948. 1888.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Januar 1889.

# Referate.

**10. Über die katalytische Wirkung der Metalle und die Occlusion des Wasserstoffes** von A. Berliner (Wied. Ann. **35**, 791. 1888). Es wurde elektrolytisches Knallgas über die auf bestimmte Temperatur gebrachten Metalle geleitet; ob Wasserbildung stattfand, wurde durch Beobachtung der Blasen, welche der Gasstrom vor und nach der Berührung mit dem Metall in je einem „Blasenzähler" bildete, erkannt, indem vorher in beiden Blasenzählern vollkommen gleiches Tempo hergestellt war.

Die Wirkung ist von mehreren Umständen abhängig, so z. B. nicht allein von der Oberfläche, sondern wahrscheinlich von dem Verhältnis derselben zum Volum. Unter möglichst gleichen Verhältnissen zeigte sich, dass die katalytische Wirkung um so stärker wird, je grösser die Occlusionsfähigkeit für Wasserstoff ist; Palladium hat für beide den grössten Wert. *W. O.*

---

**11. Experimentaluntersuchung über das Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen** von E. Ketteler (Wied. Ann. **35**, 662. 1888). Über die Hauptergebnisse dieser Arbeit ist vom Verfasser selbst (**2**, 905) berichtet worden. *W. O.*

---

**12. Bestimmungen der Elastizitätskonstanten von Flussspath, Pyrit, Steinsalz, Sylvin** von W. Voigt (Wied. Ann. **35**, 642. 1888). Da sich ergeben hatte, dass die kleinsten Sprünge und Risse von Einfluss auf die Beobachtungen sind, so wurde die grösste Sorgfalt auf fehlerfreies Material verwendet. Die Ergebnisse sind (bezüglich der Bedeutung der Koeffizienten muss auf das Original verwiesen werden):

| | $C_{11}$ | $C_{44}$ | $C_{12}$ |
|---|---|---|---|
| Flussspath | 16700 | 3450 | 4570 |
| Pyrit | 36800 | 10750 | — 4830 |
| Steinsalz | 4770 | 1294 | 1320 |
| Sylvin | 3750 | 655 | 198 |

Sämtliche Werte sind noch mit 1000 zu multiplizieren. *W. O.*

---

**13. Untersuchungen über die Änderungen des galvanischen Leitungswiderstandes verschiedener Körper bei Änderung ihres Aggregatzustandes** von L. Grunmach (Wied. Ann. **35**, 764. 1888). Es werden Ergebnisse am Quecksilber mitgeteilt, welche in nachstehender Tabelle sich zusammengestellt finden.

| $T$ | $W$ | $\frac{dW}{dT}$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|
| — 90 | 0·4987 | — | — |
| — 80 | 0·5016 | 0·00020 | 0·00037 |
| — 70 | 0·5078 | 62 | 78 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — 60 | 0·5166 | 88 | 111 | |
| — 50 | 0·5272 | 106 | 134 | |
| — 40 | 0·5451 | 170 | 226 | |
| — 30 | 0·7723 | 2272 | 2866 | |
| — 20 | 0·7798 | 75 | 95 | |
| — 10 | 0·7859 | 61 | 77 | |
| ± 0 | 0·7927 | 68 | 86 | 86 |
| + 10 | 0·7994 | 67 | 85 | |
| + 20 | 0·8064 | 70 | 88 | |

$T$ ist die Temperatur, $W$ der Widerstand, $\alpha$ ist $\frac{1}{W}\cdot\frac{dW}{dT}$. Der Temperaturkoeffizient des starren Quecksilbers ist sehr veränderlich. Beim Schmelzen steigt der Widerstand auf den 1·5-fachen Wert. *W. O.*

---

**14. Über den elektrischen Leitungswiderstand des Quecksilbers** von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **35**, 700. 1888). Das Ergebnis dieser grossartig angelegten und durchgeführten Ohmbestimmung ist, dass 1 $\frac{\text{cm}}{\text{qcm}}$ Quecksilber bei Null Grad den Widerstand 94060 $\frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ leistet. Es ist somit ein Ohm gleich 1·0632 m Quecksilber von einem mm² Querschnitt und das legale Ohm von 1·0600 ist etwas zu klein. *W. O.*

---

**15. Experimentelle und theoretische Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht** von H. Le Chatelier (Ann. des Mines, Mars-Avril 1888). Die sehr umfangreiche Abhandlung (226 Seiten) erstreckt sich nach einer Einleitung über folgende Gegenstände:

I. Strenge Gesetze des Gleichgewichts.

1. Gleichgewicht im Allgemeinen. Natur der chemischen Vorgänge; Natur des Gleichgewichts; Umkehrbarkeit; zusammengesetzte Gleichgewichte; Arten des Gleichgewichts; Gegenstand der Untersuchung; Zusammenhang der Gleichgewichtssysteme.

2. Faktoren des Gleichgewichts. Äussere Faktoren: Wärme, Elektrizität, Arbeit. Innere Faktoren: chemische Beschaffenheit, physikalischer Zustand, Kondensation, Kontaktwirkungen; Gleichgewichtsfaktoren und mechanische Kräfte.

3. Gesetz der Wirkung und Gegenwirkung. Temperatur, elektromotorische Kraft, Druck, Kondensation.

4. Gesetz des Gleichgewichts.

5. Numerische Gesetze des Gleichgewichts. Existenz derselben; Kontinuität der Gleichgewichtsfunktion; Anwendungen der Thermodynamik.

II. Angenäherte Gesetze des Gleichgewichts.

6. Integration der Differentialgleichung des Gleichgewichts. Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac.

7. Isothermisches indifferentes Gleichgewicht. Völlig heterogene Systeme. Teilweise heterogene Systeme. Dissociation des Calciumkarbonats. Unstatthafte Ausdehnung des Gesetzes der festen Dissociationsspannung.

8. **Isothermisches Gleichgewicht bei Gasen.** Lösungen von Gasen. Dampfdrucke wässeriger Salzlösungen. Verdichtung von Gasen und Dämpfen durch poröse Körper. Homogene gasförmige Systeme. Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen.

9. **Isothermisches Gleichgewicht von Flüssigkeiten.** Natur der Lösung. Lösung fester Stoffe. Formen der Löslichkeitskurven. Gleichgewicht in Lösungen.

10. **Zusammengesetzte Gleichgewichtszustände.** Heterogene Systeme. Homogene Systeme.

11. **Integrationskonstanten.** Anwendung des allgemeinen Äquivalenzgesetzes. Dampfdruck. Dissociationsdruck. Dissociation homogener Systeme.

12. Zusammenfassung.

III. Theoretische Betrachtungen.

13. Charakteristische Funktion von Massieu. Grundsatz von Clausius. Grundsatz von Gibbs.

Ein Auszug aus der reichhaltigen und gut geschriebenen Abhandlung ist unthunlich und es muss daher wegen aller Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

**16. Über elektrische Entladungen in Gasen und Flammen** von E. Wiedemann und H. Ebert (Wied. Ann. **35**, 209. 1888). Eine Fortsetzung früherer (Ref. **2**, 345) Untersuchungen. Platin ergab sich als besonders empfindlich für Belichtung, darnach Zink und Kupfer, während Eisen, Aluminium, Palladium, Silber kaum einen Einfluss erkennen liessen. Flüssigkeiten sind empfindlich, wenn sie beträchtliches Absorptionsvermögen haben. Unverständlich ist dem Referenten die Deduktion (S. 214 unten) geblieben, welche diese Erscheinung mit dem hohen Reflexionsvermögen des Platins für ultraviolette Strahlen in Beziehung setzen soll. Reflexions- und Absorptionsvermögen gehen, soviel dem Referenten bekannt, nicht parallel, sondern sind entgegengesetzt.

Bei sehr geringen Drucken, wo die Kathodenstrahlen stark ausgebildet sind, hat die Belichtung keinen Einfluss.

Eine fernere Versuchsreihe bezieht sich auf den Elektrizitätsübergang in Luft, welche von Kathodenstrahlen durchsetzt ist. Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, dass es sich nicht um eine Wirkung auf das Zwischenmittel, sondern wiederum um eine auf die Kathode handelt. In Geisslerschen Röhren, welche Halogenverbindungen des Quecksilbers enthielten, liess sich das Spektrum des Quecksilbers nicht erkennen; die Verfasser betrachten dies als einen Beweis gegen die elektrolytische Theorie der Gasentladung von Arrhenius (**2**, 47). Endlich untersuchten die Verfasser die Entladung in gefärbten Flammen. Es ergiebt sich, dass speziell kaliumhaltige Flammen die Entladung ausserordentlich erleichtern; ähnlich wirkt Magnesium. Die Wirkung findet wieder nur an der Kathode statt und die Verfasser suchen die Ursache derselben darin, dass die Kaliumflamme sehr reich an ultravioletten Strahlen ist. Indessen brachte eine blosse Beleuchtung mit Kalium- oder Magnesiumlicht keine Wirkung hervor.

Zum Schluss entwickelt E. Wiedemann ausführlich seine schon früher erwähnte theoretische Ansicht, nach welcher die Erscheinungen darauf beruhen, dass an der Kathode durch das auftreffende ultraviolette Licht die Ausbildung der zur Entladung erforderlichen Schwingungen befördert wird. *W. O.*

---

**17. Über die wässerigen Lösungen in Bezug auf die Densitätszahlen ihrer Elemente** von J. A. Groshans (Berlin bei Friedländer & Sohn, 1888). Ist $V$ das Molekularvolum einer Lösung und $v$ das des in ihr enthaltenen Wassers, so ist $r = V - v$ eine Grösse, die mit zunehmender Verdünnung einem Grenzwerte zustrebt. Auf diese Reste $r$ beziehen sich zunächst die Erörterungen des Verfassers. Doch nehmen dieselben alsbald den Weg, der auch den älteren Erörterungen des Verfassers eigen ist; es werden Formeln mit mehreren Konstanten aufgestellt, und es wird gezeigt, dass man einzelne dieser Konstanten so bestimmen kann, dass sie für gewisse Körpergruppen gleiche oder multiple Werte annehmen. Die physikalische Bedeutung derselben ist meist ausserordentlich verwickelt, so dass als Ergebnis formelle Beziehungen von beschränkter Allgemeinheit erhalten werden, deren Verwertung für den Fortschritt der Wissenschaft sich kaum absehen lässt. *W. O.*

---

**18. Über die Brownsche Bewegung** von Gouy (Journ. de phys. **7**, 561 bis 564. 1888). Die bekannten Bewegungen kleiner in Wasser suspendierter Teilchen werden, wie das schon früher vielfach geschehen ist, mit der kinetischen Molekulartheorie in Beziehung gebracht. In der angeführten Bibliographie fehlt die gerade auf diesen Punkt gerichtete Arbeit von Ch. Wiener (Pogg. Ann. **118**, 85. 1863). *W. O.*

---

**19. Über die Versuche von Moser und Miesler zur Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyt** von H. Pellat (Journ. de phys. **7**, 557. 1888). Es wird gegen diese Versuche eingewendet, dass die Annahme, zwischen den verschiedenen Metallen bestände keine Potentialdifferenz, vom Verfasser (vgl. **1**, 519) als unrichtig erwiesen sei.

Bei dieser Gelegenheit wird, vermutlich auf die Autorität von Miesler hin (Sitzungsber. Wien. Ak. **96**, Nov. 1887), Moser als derjenige genannt, der die Methode der Tropfelektroden eingeführt hat, während letzterer selbst die Priorität des Referenten und die Abhängigkeit seiner Versuche von denen des Ref. anerkannt hat. *W. O.*

---

**20. Über die Zusammensetzung der Wackenroderschen Flüssigkeit und die Bildungsweise der darin vorkommenden Körper** von H. Debus (Lieb. Ann. **244**, 76 bis 189. 1888). Aus der umfangreichen Abhandlung sind von allgemein chemischem Interesse die Versuche über die Selbstzersetzung der Polythionate (S. 136), welche zu eigentümlichen Gleichgewichtszuständen führt. Sie werden im Anschluss an Clausius (und Pfaundler, der nicht erwähnt ist) durch die verschiedenen Bewegungszustände der Molekeln erklärt, und die gleiche Anschauung wird auf die Selbstzersetzung des Ozons und Wasserstoffsuperoxyds angewandt. Man darf das Heranziehen derartiger Betrachtungen in chemischen Abhandlungen speziellen Inhaltes willkommen heissen, wenn auch der Verfasser die betreffende Litteratur nicht bis auf die Gegenwart verfolgt zu haben scheint.

*W. O.*

---

**21. Über das Drehvermögen der Lösungen einiger Tartrate** von J. H. Long (Sill. Am. Journ. **36**, 351 bis 358. 1888). Die spezifische Drehung von Seig-

nettesalz ist von der Konzentration nahezu unabhängig. Setzt man fremde Salze zur Lösung, so wird sie geändert, und zwar durch Natrium-, Lithium- und Thalliumsalze vermindert, durch Kalium- und Ammoniumsalze vermehrt. Die Abweichung nimmt mit der Salzmenge zu, und zwar nicht immer proportional der Salzmenge. Die negative Wirkung der Natriumsalze und die positive der Kaliumsalze steht im Zusammenhange damit, dass Kaliumtartrat stärker und Natriumtartrat schwächer dreht, als die Doppelverbindung; auch erweisen sich äquivalente Mengen der Salze dieser beiden Metalle von annähernd gleichem Einflusse. *W. O.*

---

**22. Über das physikalische Verhalten von Lösungen der Colloide** von Ch. Lüdeking (Wied. Ann. **35**, 552 bis 557. 1888). Colloide bringen im Gegensatze zu einer Angabe von Guthrie eine Verminderung des Dampfdruckes des Wassers hervor, in welchem sie gelöst sind. Gelatinelösungen von 50 Prozent erstarren auch bei — 18° nicht, es scheiden sich nur vereinzelte Eiskrystalle aus. Bei der Auflösung der Gelatine in Wasser findet eine Verminderung des Volums statt. *W. O.*

---

**23. Über scheinbare feste Elektrolyte** von B. v. Tietzen-Hennig (Wied. Ann. **35**, 467 bis 475. 1888). Gemenge von Salzlösungen mit Gyps oder Gelatine leiten nicht viel schlechter, als die Lösungen allein. Der feste Aggregatzustand der Gemenge ist nur scheinbar, die Elektrolyte sind in ihnen als Lösungen enthalten. Die Berechnung der Leitfähigkeit unter vereinfachenden Annahmen nach einer Formel von Maxwell ergab indessen erhebliche Abweichungen. Versuche, ob in solchen Gemengen Diffusion stattfindet, fielen bejahend aus, doch wurden keine genauen Werte erhalten. *W. O.*

---

**24. Über das Verhalten einiger Gase zum Boyleschen Gesetz bei niedrigen Drucken** von F. Fuchs (Wied. Ann. **35**, 430 bis 449. 1888). In einem aus drei durch Kapillaren verbundenen Kugeln bestehenden Apparat wurden die Gase auf drei verschiedene Volume gebracht und die zugehörigen Drucke abgelesen. Durch Interpolation ergiebt sich folgende Tabelle:

| | | *pv* | |
|---|---|---|---|
| Druck | Luft | Kohlensäure | Schwefeldioxyd |
| 100 cm | 10000 | 10000 | 10000 |
| 90 „ | 10000·4 | 10011 | 10033·6 |
| 80 „ | 10000·8 | 10022·4 | 10067 |
| 70 „ | 10001 | 10033 | 10100 |
| 60 „ | 10000 | 10042·4 | 10133 |
| 50 „ | 9998·3 | 10052 | 10166·4 |
| 40 „ | 9996 | 10057 | 10198 |
| 30 „ | 9991 | 10061 | 10225 |
| 25 „ | 9988 | 10063 | 10251 |

Während $CO^2$ und $SO^2$ bei abnehmendem Drucke immer grössere Werte *pv* aufweisen, findet sich bei Luft erst eine Zunahme, sodann eine Abnahme. Bei gewöhnlichem Druck folgt letztere fast genau dem Boyleschen Gesetze. *W. O.*

---

**25. Über Eis und Salzwasser** von J. Y. Buchanan (Proc. Roy. Soc. Edinb. **14**, 129 bis 149. 1887). Der Verfasser behandelt die von Mehreren diskutierte Frage nach der Beschaffenheit des aus Meerwasser sich ausscheidenden Eises. Es war behauptet worden, dass das Verhältnis der im Meerwasser gelösten Salze sich beim Gefrieren ändere, doch findet der Verfasser im Gegenteil ein unveränderliches Verhältnis.

Die eigentümlichen scheinbaren Volumänderungen des Meereises in der Nähe des Schmelzpunktes werden auf die Wechselwirkung zwischen Eis und der durch die Eisausscheidung sich konzentrierenden Lösung zurückgeführt. Der Referent gestattet sich zu bemerken, dass er in gleicher Weise die Vorgänge bereits 1885 (Allg. Ch. **1**, 745) erklärt und formuliert hat. *W. O.*

---

**26. Über eine besondere Art von homogenen Deformationen** von Th. Liebisch (N. Jahrb. für Miner. Beil. **6**, 105 bis 120. 1888). Durch passend angebrachten einseitigen Druck lassen sich bekanntlich die Krystalle gewisser Stoffe so verschieben, dass neue Krystalle von geänderter Lage entstehen. Der Verfasser untersucht den Charakter dieser Deformation, welche sich von den bisher untersuchten thermischen, elastischen etc. Deformationen dadurch unterscheidet, dass sie krystallographisch gleichwertige Flächen verschieden betrifft, und entwickelt die Beziehungen zwischen den Flächenindices vor und nach dem Vorgange. Es ergiebt sich, dass lediglich eine Gleitung der Teilchen nach den Gleitflächen bei der Umwandlung erfolgt, eine Drehung findet nicht statt. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

**27. Salzlösungen. Ihre Dichte und Wärmeausdehnung** von G. J. W. Bremer (Réc. Pays-Bas. **7**, 268 bis 309. 1888). Die Arbeit enthält ungewöhnlich sorgfältige Bestimmungen der Dichten von 7 Chlorcalcium- und 4 Natriumkarbonatlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Messungen zieht, sind folgende. 1. Die Dichte der Lösungen kann durch eine Formel $d = d_0(1 - at - bt^2)$ dargestellt werden, wo $t$ die Temperatur und $d_0$ die Dichte bei 0° ist. Für $d_0$ gilt eine Interpolationsformel $d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$, wo $p$ der Gehalt ist. Bei Chlorcalcium ist $\beta$ negativ, bei Natriumkarbonat Null. Auch die Koeffizienten $a$ und $b$ lassen sich als Funktionen von $p$ darstellen, $a = c + xp + yp^2$ und $b = c - \xi p - \eta p^2$. Für Chlorcalcium haben $y$ und $\eta$ negative Werte, für Natriumkarbonat sind sie gleichfalls Null.

Die Ausdehnungskurven der verschieden konzentrierten Lösungen schneiden sich alle in einem Punkte, der für die Chlorcalciumlösungen die Abscisse $t = 92°$, für Natriumkarbonatlösungen $t = 124°$ hat. Daraus folgt eine Beziehung der Koeffizienten, $\frac{x}{\xi} = \frac{y}{\eta}$ für Chlorcalcium und $\frac{x}{\xi} = t = 124$ für Natriumkarbonat. Schliesslich wird von neuem bestätigt, dass an der Stelle, wo die Löslichkeit sich plötzlich ändert, keine plötzliche Änderung in den Eigenschaften der Lösungen merklich ist. *W. O.*

---

**28. Über die Anwendung der Erscheinungen der Totalreflexion zur Messung der Brechungsexponenten zweiaxiger Krystalle** von Ch. Soret (Zeitschr.

f. Kryst. **15**, 45 bis 59. 1888). Die Abhandlung enthält eine ausführliche Auseinandersetzung der bereits früher (**2**, 768) referierten Beziehungen, welche gestatten, die Brechungskoeffizienten an beliebig orientierten Flächen zu bestimmen. Von den vier Maximal- und Minimalwerten des Grenzwinkels der totalen Reflexion entspricht der grösste und kleinste dem grössten und kleinsten Brechungskoeffizienten. Welcher von den beiden mittleren Winkeln dem mittleren Brechungskoeffizienten entspricht, kann durch Messung an irgend einer anderen Fläche entschieden werden. *W. O.*

---

**29. Über die Tension des Sauerstoffs im Blute und in Oxyhämoglobinlösungen** von G. Hüfner (Zeitsch. f. physiol. Ch. **13**, 285 bis 291. 1888). Die Dissociationsgrenze des Oxyhämoglobins (vgl. **2**, 761) ändert sich mit der Temperatur und der Konzentration, der Dissociationsdruck nimmt mit steigender Temperatur zu und ist in konzentrierteren Lösungen stärker als in verdünnten. Eine Analogie mit den gewöhnlichen Dissociationserscheinungen, wie z. B. beim Calciumkarbonat, findet nicht statt. *W. O.*

---

**30. Koeffizienten der Flüchtigkeit wässeriger Salzsäurelösungen** von R. B. Warder (Am. Chem. Journ. **10**, Nr. 6. 1888). Wenn eine wässerige Salzsäure von der Formel $H^2O + nHCl$ destilliert wird, so hat das Destillat eine andere Zusammensetzung $H^2O + mHCl$. Das Verhältnis $\frac{n}{m} = v$ nennt der Verfasser den Koeffizienten der Flüchtigkeit und findet ihn der Formel $v = 445\,n^3$ entsprechend. Das Sieden muss schnell erfolgen; bei langsamem Sieden werden weit kleinere Zahlen erhalten. Für stärkere Säuren ($n > 0{\cdot}15$) gilt die Formel nicht mehr, dann passt annähernd der Ausdruck $v = 3063\,n^4$. *W. O.*

---

**31. Über die Bestimmung des Wertes der Grade bei Thermometern mit gebrochener Skala** von L. Calderon (Berl. Ber. **21**, 3303). Um die Unterabteilungen bei Thermometerablesungen zu messen, benutzt der Verfasser ein kleines Kathetometer, dessen Fernrohr mikrometrisch verschiebbar ist; die Verschiebungen werden an der Schraubentrommel abgelesen. Es ist unzweifelhaft, dass dieses Verfahren den augenblicklichen Stand des Quecksilbers zu den nächsten Teilstrichen mit grösster Genauigkeit zu messen gestattet. Doch liegen die Fehler des Quecksilberthermometers bekanntlich viel mehr darin, dass derselbe Quecksilberstand nicht immer derselben Temperatur entspricht und umgekehrt. Auch dürfte ein Okularmikrometer auf Glas dieselben Dienste bequemer leisten. *W. O.*

---

**32. Über die spezifische Wärme komprimierter Kohlensäure** von M. Margules (Wiener Sitzungsber. **97**, Nov. 1888). Durch thermodynamische Betrachtungen, die sich im Auszuge schwerlich wiedergeben lassen, sucht der Verfasser aus den Zustandsgleichungen der Kohlensäure von Clausius und Sarreau zu einer Kenntnis des Übergangs der spezifischen Wärme der Kohlensäure unter gewöhnlichen Druckverhältnissen bis zum flüssigen Zustande zu gelangen. Die erwähnten Zustandsgleichungen erweisen sich als für den Zweck ungenügend, und

es wird eine Interpolationsrechnung ausgeführt, um angenähertere Resultate zu erlangen.

Die Zunahmen der spezifischen Wärme erweisen sich, wie aus den meist erheblichen Unterschieden derselben bei Gasen und Flüssigkeiten zu erwarten war, als ziemlich gross bei der Annäherung an den Flüssigkeitszustand. *W. O.*

---

33. **Über die Mischungswärme komprimierter Gase** von M. Margules (Wien. Ak. Sitzungsber. **97**, Nov. 1888). Aus den Angaben der posthumen Abhandlung von Andrews über die Kompressibilität gemischter Gase (**2**, 444. 1888) berechnet der Verfasser zunächst, dass bei der Vermischung stark komprimierter Gase im allgemeinen eine Volumzunahme eintrete, die bei 80 Atm. 39 Prozent beträgt. Gleichzeitig erfolgt ein Wärmeverbrauch, der sich mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen und der Clausiusschen Zustandsgleichung berechnen lässt, und welcher für 1 g des Gemisches zwischen 50 und 80 Atm. von 3·5 auf 20 cal. steigt. *W. O.*

---

34. **Über die Molekularvolume von Flüssigkeiten** von H. Kopp (Lieb. Ann. **250**, 1. 1889). Der hochverdiente Begründer und Erforscher des obengenannten Problems ergreift — zum letzenmale, wie er sagt — in der Angelegenheit, welcher gerade in neuester Zeit wieder fortlaufende Aufmerksamkeit zu teil geworden ist, das Wort, um insbesondere seine von vornherein eingeführte Beziehung der Molekularvolume auf die Siedetemperaturen gegenüber den abweichenden Anschauungen von Horstmann und Lossen zu verteidigen. Er weist im einzelnen nach, wie die von Horstmann bevorzugte Beziehung der Molekularvolume auf die gleiche Temperatur von 0° eine Reihe von Regelmässigkeiten verwischt, die bei seiner Betrachtungsweise vorhanden sind, und Schwierigkeiten schafft, von welchen letztere frei ist, und kommt zu dem Ergebnis, dass auch die zahlreichen neugesammelten Thatsachen sich noch am besten unter das von ihm gegebene Schema fügen. Den Charakter desselben als „Interpolationsausdruck“ betont er von neuem, wie er es früher that. Ein Auszug des speziellen Inhaltes der Abhandlung ist bei ihrer grossen Ausdehnung (117 Seiten) nicht wohl ausführbar. *W. O.*

---

35. **Über die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel** von E. Schürmann (L. A. **249**, 327. 1888). Es wurden frisch gefällte Schwefelmetalle mit $^1/_{10}$-normalen Metallsalzlösungen in unzureichender Menge zusammengestellt und unter Umschütteln längere Zeit bei 100° behandelt. Die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe ordnen sich: *Pd*, *Hg*, *Ag*, *Cu*, *Bi*, von denen jedes Salz die Sulfide der folgenden zersetzt. Die Sulfide der Schwefelammoniumgruppe setzen sich mit den Salzen der hergehörigen Metalle nicht vollständig um, möglicherweise weil sich Doppelverbindungen bilden. Der oben gegebenen Reihe lässt sich indessen mit grosser Wahrscheinlichkeit die folgende anschliessen: *Cd*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Tl*, *Mn*. Die Reihe stimmt mit einer von Fink gefundenen (Ber. **20**, 2106) über die basischen Eigenschaften der Hydroxyde der „Vitriolmetalle“ fast überein. Einige Regelmässigkeiten in Bezug auf die Grösse der Atomgewichte mögen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

**36. Elektrolyse des Kupferchlorürs** von F. Quincke (Wied. Ann. **36,** 270. 1889). Der Verfasser zeigt, dass die Elektrolyse des geschmolzenen Kupferchlorürs sich wegen sekundärer Wirkungen nicht quantitativ verfolgen lässt, und dass daher der von Buff geführte „eigentlich einzige“ Beweis, dass ein Metall mit verschiedenen elektrolytischen Äquivalenten auftreten kann, hinfällig wird.

Für den fraglichen Satz sind indessen nach anderer Methode von B. Renault (Ann. chim. phys. (4) **11,** 137. 1867) so bündige Beweise erbracht worden, dass er wohl ausserhalb jedes Zweifels steht. *W. O.*

---

**37. Über die Messung sehr tiefer Temperaturen** von Ch. E. Guillaume (Arch. Sc. phys. et nat. **20,** Octobre 1888). Der Verfasser vergleicht mit dem Wasserstoffthermometer die von verschiedenen Forschern beobachteten thermoelektrischen Kräfte und Änderungen des Widerstandes von Metalldrähten bei tiefen Temperaturen. Aus der Diskussion der Versuche von Wroblewski, Cailletet, Colardeau und Olczewski kommt er zu dem Ergebnis, dass die von letzterem angegebenen Temperaturen richtig seien, und dass das Wasserstoffthermometer noch bis — 200° zuverlässige Anzeigen gebe.

Eigene Versuche in weitem Umfange in der angedeuteten Richtung werden in Aussicht gestellt. *W. O.*

---

**38. Ultraviolette Bandenspektra der Metalloide bei schwacher Dispersion** von Deslandres (Ann. chim. phys. (6) **14,** 1—86. 1888). Nach einer historischen Zusammenstellung älterer Arbeiten über die ultravioletten Spektra beschreibt der Verfasser seine Versuchseinrichtungen. Die Spektra wurden durch ein Objektiv aus Quarz und Flussspath, welches für Ultraviolett achromatisiert war, auf Bromgelatineplatten photographiert.

Es ergaben sich grosse Schwierigkeiten in der Bestimmung der Zugehörigkeit einzelner Spektra zu bestimmten Verbindungen. So wurde das Luftspektrum in vier verschiedene und unabhängige Spektra geteilt, von denen nur eines mit Sicherheit einer Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zugeteilt werden konnte.

Die zusammengehörigen Banden eines Spektrums bestehen aus Liniensystemen von völlig analoger Anordnung, so dass sie alle einander ähnlich sind. Man kann dadurch die verschiedenen unabhängigen gleichzeitigen Spektra unterscheiden.

Bei der Untersuchung des Wasserdampfes wurde eine grosse Analogie zwischen dem Spektrum desselben und dem des Sauerstoffs gefunden; beide bestehen aus Gruppen von Doppellinien. Der Verfasser erinnert an die Theorie von Grünwald (**2,** 38. 1888), spricht jedoch Zweifel an der Beweiskraft von dessen Rechnungen aus.

Das Kohlenstoffspektrum liefert gleichfalls Bestätigungen des Satzes, dass nie zusammengehörige Banden ähnliche Struktur haben, liess sich aber auch doch nicht vollständig erklären. *W. O.*

---

**39. Über die Bildungswärme alkalischer Karbonate in sehr verdünnten Lösungen** von J. A. Müller (Ann. chim. phys. (6) **15,** 517—533. 1888). Es wurden sowohl die freien Basen, als auch ihre Karbonate mit Salzsäure neutralisiert. Die Verdünnung war meist 18 l für das Äquivalent.

| | Neutralisationswärme (für 2 Äq.). | | |
|---|---|---|---|
| | Chlorid | neutr. Karbonat | saures Karbonat |
| Monomethylamin | 259 *K* | 167 *K* | 196 *K* |
| Dimethylamin | 240 | 153 | 180 |
| Trimethylamin | 179 | 80 | 118 |
| Tetramethylammonium | 279 | 207 | 222 |
| Isoamylamin | 271 | 168 | 211 |
| Lithion | 282 | 204 | 221 |
| Kali | 279 | 203 | 220 |
| Natron | 280 | 205 | 221 |

*W. O.*

---

**40. Über die Zersetzung der Hyposulfite durch Säuren** von G. Fousse-reau (Ann. chim. phys. (6) **15**, 533—544. 1888). Ausführliche Mitteilung der früher (**1**, 668) referierten Beobachtungen. *W. O.*

---

**41. Über die latenten Wärmen einiger sehr flüchtiger Stoffe** von J. Chappuis (Ann. chim. phys. (6) **15**, 498—516. 1888). Die früher (**2**, 445) in ihren Ergebnissen mitgeteilten Versuche werden genauer beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. *W. O.*

---

**42. Über die Isomalsäure** von W. Ostwald (Ber. **21**, 3534—3538. 1888). Es wird mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit sowohl der freien „Isomalsäure", wie ihres Natriumsalzes nachgewiesen, dass dieselbe mit der Citronensäure identisch ist. *W. O.*

---

**43. Über Rotationsänderungen der Weinsäure in gemischten Lösungen** von R. Přibram (Ber. **22**, 6—11. 1889). Äthylalkoholische Lösungen von Weinsäure, welche rechtsdrehend sind, werden durch den Zusatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen linksdrehend; chlor- und bromsubstituierte Kohlenwasserstoffe wirken stärker, nitrierte schwächer.

Amidverbindungen erhöhen die Drehung, so Harnstoff, auch Anilin und Pyridin. Letzteres zeigt ein Maximum der Wirkung. *W. O.*

---

**44. Untersuchungen über das Kobalt und Nickel** von G. Krüss und F. W. Schmidt (Ber. **22**, 11—15. 1889). Bei Gelegenheit einer erneuten Atomgewichtsbestimmung von Kobalt und Nickel fanden die Verfasser ein neues Element in den Salzen dieser Metalle, welches fast farblose Salze giebt, die auf Zusatz von Salzsäure und Erhitzen grün werden. *W. O.*

---

**45. Über die physikalischen Eigenschaften des Benzols und des Thiophens** von G. Ciamician (Ber. **22**, 27—31. 1889). Die von Horstmann (**2**, 764. 1888) gegebenen Betrachtungen über das Benzol werden auf das Thiophen angewandt, und ergeben, dass die Atomgruppe $C^4H^4$ desselben der gleichen Atomgruppe im Benzol vollkommen vergleichbar ist, dass also beide wahrscheinlich gleich konstituiert sind. *W. O.*

---

**46. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Raoultschen Gesetzes der molekularen Gefrierpunktserniedrigung** von G. Ciamician (Ber. **22**, 31 bis 33. 1889). Es wird eine Art Luftthermometer mit langem, engem Rohr zuerst in erstarrendes Wasser, sodann in erstarrende äquimolekulare wässerige Lösungen gebracht und der Stand der gefärbten Indikatorflüssigkeit beobachtet. Die Einstellungen bei letzteren sind nahe übereinstimmend und von der in Wasser verschieden. *W. O.*

---

**47. Über das osmotische Gleichgewicht und die Konzentration der Lösungen durch die Schwere** von Gouy und Chaperon (Journ. de phys. **8**, 44 bis 46. 1889). Die Verfasser weisen nach, dass ihre Formeln mit denen von Duhem (**3**, 46. 1889) identisch sind, auch ohne Einführung des Boyleschen Gesetzes für Wasserdampf, sowie dass die von letzterem erhobenen Einwände gegen die Umkehrbarkeit der von ihnen nach Kirchhoffs Vorgange benutzten Vorgänge nicht begründet sind. *W. O.*

---

**48. Über die Hypothese von Prout, insbesondere in Beziehung auf die Atomgewichte von *C* und *O*** von J. A. Groshans (Rec. Tr. Pays. Bas. **7**, 358. 1888). Der Verfasser glaubt in der Beziehung, dass, wenn man den Unterschied zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs gleich 4 Wasserstoffeinheiten setzt, die Molekulargewichte der Stoffe $C^n H^{2n+2} O$ und $C^{n-1} H^{2(n-2)} O^2$ gleich gross sind, einen wichtigen Grund zu Gunsten der Proutschen Annahme, insbesondere der Atomgewichte 16·00, 12·00 und 1 gefunden zu haben. *W. O.*

---

**49. Über die Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs** von C. W. Morley (Amer. Chem. Journ. **10**, 21—25. 1888). Der Verfasser hebt hervor, dass Gaswägungen des Sauerstoffs und Wasserstoffs nur dann zum Ziele führen können, wenn die gasförmigen Verunreinigungen derselben, namentlich des letzteren, genau bestimmt worden sind. Er beschreibt zunächst die von ihm für diesen Zweck erdachten Versuchsanordnungen, und hofft nach einiger Zeit die Ergebnisse seiner Messungen mitteilen zu können. *W. O.*

---

**50. Die verhältnismässigen Werte der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff** von J. P. Cooke und Th. W. Richards (Am. Chem. Journ. **10**, 81 bis 110. 1888). Es wurde Wasserstoff in einem Ballon von etwa 4 l Inhalt gewogen und mit Hilfe von reinem Stickstoff über glühendes Kupferoxyd geleitet. Gegen Ende des Vorganges trat statt des Stickstoffs Luft ein, um das reduzierte Kupfer und etwa occludierten Wasserstoff zu oxydieren.

Der Wasserstoff wurde zuerst aus Zink und verdünnter Salzsäure entwickelt, welche möglichst von Luft befreit war. Zu einer zweiten Reihe diente Wasserstoff aus Zinkamalgam und Salzsäure, welcher mit Hilfe eines elektrischen Stromes entwickelt wurde, eine dritte Reihe endlich wurde mit Wasserstoff aus Kalilauge und Aluminium ausgeführt. Die Verfasser geben an, dass ihr Wasserstoff im Geisslerschen Rohre keine Spur von Stickstofflinien gezeigt habe, sie haben aber Versuche darüber unterlassen, wie viel Stickstoff überhaupt auf diese Weise erkannt werden kann.

Es wurden im ganzen 16 Versuche ausgeführt, wobei jedesmal etwa 0·42 g

Wasserstoff verbrannt und etwa 3·7 g Wasser erhalten wurden. Das Mittel aller Versuche ist für $H = 1$ $O = 15 \cdot 953 \pm 0 \cdot 0017$ oder für $O = 16$ $H = 1 \cdot 00295$.

*W. O.*

**51. Bestimmung des Verhältnisses der Atomgewichte von Silber und Kupfer** von Th. W. Richards (Am. Chem. Journ. **10**, 182—187. 1888). Es wurde reines Silbernitrat durch Kupfer niedergeschlagen. Wenn die Lösung auf 0° oder — 1° gehalten wird, geht die Reaktion ganz regelmässig vor sich. In 6 Versuchen wurden 5·42340 g Kupfer genommen und 18·41065 g Silber gefällt. Setzt man nach Stas $Ag = 107 \cdot 938$, so folgt $Cu = 63 \cdot 593 \pm 0 \cdot 0023$.

In einer Bemerkung dazu (ib. 187—191) teilt der Verfasser mit, dass in dem bei 150° getrockneten Silber, das er in den vorigen Versuchen gewogen hatte, noch Wasser vorhanden war. Es wurden deshalb fünf weitere Versuche ausgeführt, bei denen das Silber vor dem Wägen geglüht wurde. Mit 4·39313 g Kupfer wurden 14·9104 g Silber erhalten, woraus $Cu = 63 \cdot 751$ folgt. Der wahrscheinliche Fehler ist 0·0013; das Silber enthielt keine Spur Kupfer. *W. O.*

**52. Das Atomgewicht des Zinks, aus der Zusammensetzung des Oxyds bestimmt.** Von H. N. Morse und W. M. Burton (Am. Chem. Journ. **10**, 311 bis 321. 1888). Zink wurde im Vacuum destilliert, bis es spektroskopisch rein war. Salpetersäure wurde gereinigt, indem man ihre Dämpfe gegen die Aussenseite einer gekühlten Platinschale treten liess, und die kondensierten Tropfen auffing. Die Oxydation und Wägung wurde in drei, resp. zwei ineinander gestellten Porzellantiegeln ausgeführt.

Es wurden 15 Versuche angestellt, als deren Ergebnis $Zn = 65 \cdot 269$ (für $O = 16$) aus den Summen von Metall und Oxyd sich ergiebt. Einige Einwände, die gemacht werden könnten, werden zum Schluss widerlegt; insbesondere wird erwiesen, dass das Gewicht des Oxyds bei Stahlschmelzhitze unveränderlich ist. Auch konnten Stickstoffoxyde nicht aufgefunden werden.

In einem Platintiegel findet ein Gewichtsverlust beim Glühen von Zinkoxyd statt, weil durch das Metall Wasserstoff diffundiert, welcher reduzierend wirkt.

*W. O.*

**53. Über das Wärmeleitungsvermögen der Mischungen von Äthylalkohol und Wasser** von H. Henneberg (Wied. Ann. **36**, 146 bis 165. 1889). Zur Prüfung des von Weber aufgestellten Gesetzes, dass die Wärmeleitungsfähigkeit bei allen Flüssigkeiten zu der spezifischen Wärme der Volumeinheit fast in demselben Verhältnis stehe, wurden Gemenge von Alkohol und Wasser benutzt, deren spezifische Wärme, wie bekannt, viel grösser, als die aus den Bestandteilen berechnete, zum Teil sogar noch grösser als die des Wassers ist. Nach der Methode von Christiansen (Wied. Ann. **14**, 23. 1881) wurde die Wärmeleitfähigkeit bestimmt und wie folgt gefunden:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $K$ | 21·97 | 19·99 | 17·88 | 16·07 | 13·97 | 11·99 | 10·45 | 9·16 | 8·24 | 7·04 | 6·61 |

Die Werte der Wärmeleitfähigkeit $K$ ordnen sich fast geradlinig nach den Prozentgehalten $p$ an Alkohol, während die Wärmekapazitäten einen anderen Verlauf zeigen. Berechnet man nach Webers Formel $\frac{K}{c\varrho} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}} = \text{konst.}$, wo $c$ die spezi-

fische Wärme, $\varrho$ die Dichte und $\frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$ der mittlere Abstand der Flüssigkeitsmolekeln ist, zunächst die Konstante für Alkohol und Wasser, und dann mit dem Mittelwert $k$ für die Mischungen, so ergeben sich Abweichungen bis 30 Prozent.

Es ist nicht gelungen, die Ursache dieser Abweichung von der sonst stets zutreffenden Beziehung Webers ausfindig zu machen. *W. O.*

---

# Bücherschau.

**F. Tiemann und A. Gärtner, die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers.** 3. Aufl. von Kubel-Tiemanns Anleitung etc. 1. Lieferung, 352 S. Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1889. Preis: ℳ 7. 50.

Von der bekannten vortrefflichen Anleitung Kubel-Tiemanns ist das vorliegende Werk durch die eingehende Berücksichtigung der gegenwärtig so wichtig gewordenen bakteriologischen Untersuchungen verschieden. Es enthält nach einer gut geschriebenen allgemeinen Einleitung eine spezielle Beschreibung der in Betracht kommenden analytischen Methoden, zunächst für einzelne Bestandteile in wünschenswertester Ausführlichkeit und sodann eine Anweisung zur Herstellung und Prüfung der erforderlichen Reagentien. Damit schliesst die erste Lieferung. Die zweite (Schluss-)Lieferung ist unter der Presse; nach ihrem Erscheinen wird auf das ganze Werk zurückzukommen sein. *W. O.*

---

**The Constants of Nature.** Part I. A Table of specific gravity for solids and liquids. By F. W. Clarke. 2. ed. 1888. Smiths. Inst. XI u. 408 S.

Von diesem, mit unendlicher Hingabe zusammengestellten Handbuch ist nunmehr die zweite Auflage nötig geworden, welche jetzt 14465 Angaben über 5227 Stoffe mit entsprechenden Litteraturnachweisen enthält. Der Verfasser fürchtet trotzdem, dass ihm in Dissertationen und Gelegenheitsschriften niedergelegte Angaben entgangen sein könnten, und bittet um Nachrichten über etwaige Lücken. Die Angabe von Siede- und Schmelzpunkten ist unterlassen, weil dieselben inzwischen in grosser Vollständigkeit von Prof. Carnelley zusammengestellt worden sind.

Über die Verdienstlichkeit solcher Arbeiten braucht nichts gesagt zu werden, was die Erleichterung in der Auffindung nötiger Daten anlangt. Aber ein anderes Ergebnis kann noch beim Durchblättern dieser Zahlenreihen gewonnen werden. Es ist die Erkenntnis der ungemeinen Unsicherheit über diese fundamentale Konstante, namentlich bei festen Stoffen. Differenzen von 10, ja 20 Prozent sind nicht selten und mahnen ernstlich an die Unvollkommenheit menschlicher Arbeit, aber auch an die Verantwortung, welche jeder übernimmt, welcher einen numerischen Wert der Öffentlichkeit mitteilt. *W. O.*

---

**Lehrbuch der anorganischen Chemie** von Dr. V. v. Richter. 6. Aufl., Cohen und Sohn, Bonn 1889. XVI u. 496 S. Preis: ℳ 9. —.

Ein Buch, das in 14 Jahren 6 Auflagen nötig gemacht hat, muss jedenfalls von denen, die es benutzen, als zweckentsprechend erkannt worden sein. Der

Wert des vorliegenden Werkes liegt denn auch in seiner handlichen Anordnung und dem glücklich getroffenen Umfange.

Leider kann man das Lob, welches dem speziellen chemischen Teile zukommt, nicht auf den allgemeinen Teil übertragen. Dass zu einer Zeit, wo das Energiegesetz bereits in die Schulen seinen Einzug hält, eine so unklare Auseinandersetzung desselben in einem für Studierende bestimmten Buche sich finden kann, wie sie S. 7 des vorliegenden gegeben ist, erscheint kaum denkbar. Ein Satz, wie ebenda: „Auf dieser äquivalenten Umwandlung (der Wärme in Arbeit) beruht das Prinzip der Erhaltung der Kraft oder Energie oder richtiger der Bewegung, nach welchem die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsarten der Substanz weder vernichtet noch neu erzeugt werden können" ist geeignet, einen Leser, dessen Vorstellungen über diesen Gegenstand noch nicht vollkommen klar sind, völlig zu verwirren. Auch der folgende Passus über die Schwere zeigt, dass dem Verfasser der fundamentale Unterschied zwischen Kraft und Energie nicht zum Bewusstsein gekommen ist. Die „unklaren Begriffe über potentielle Energie oder Energie des Ortes" (S. 8) zu beseitigen, hat sich die Ätherstosshypothese bisher gänzlich unfähig gezeigt.

Ebenso ungenügend, wie die Auseinandersetzungen über die Energie, sind die über chemische Verwandtschaft. Der Verfasser „weiss (S. 13), dass alle Kräfte auf Bewegungsvorgänge zurückzuführen sind." Trotzdem führen nach ihm die Versuche, die Grösse der chemischen Verwandtschaft aus der Reaktionsgeschwindigkeit abzuleiten, nicht zu übereinstimmenden oder allgemeinen Resultaten. Daher flüchtet er sich zu dem Berthelotschen Grundsatz der grössten Wärmeentwicklung, welcher (S. 16) eine Verdeutlichung in dem ungeheuerlichen „Satze der Mechanik, dass ein isoliertes System sich im Gleichgewichtszustand befindet, wenn alle potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt ist" finden soll. Der „Grundsatz" wird freilich gleich darauf zurückgenommen: „Der Grundsatz der grössten Wärmeentwicklung könnte daher als Grundsatz der grössten Arbeitsfähigkeit formuliert werden." Das ist soviel, wie: die Farbe blau kann auch rot genannt werden.

Es ist unter den gegenwärtigen Verhältnissen leider nicht zu verlangen, dass ein wesentlich in der organischen Chemie thätiger Forscher die allgemeine Chemie vollständig beherrscht. Wohl aber kann verlangt werden, dass in einem Buche, das für Studierende bestimmt ist, derartige Fehler und Missverständnisse der Physik und Mechanik vermieden werden. Daraus, dass solche unsaubere und verdorbene Speise der heranwachsenden chemischen Jugend geboten wird, rührt die beklagenswerte Unsicherheit derselben in den erwähnten Gebieten her. Dass es aber nicht ferner geschehe, dafür zur wirken halte ich für meine wissenschaftliche Pflicht.

Die gerügten Fehler sind leider nicht die einzigen des Buches, doch muss mit Rücksicht auf den gebotenen Raum von ihrer Aufzählung abgesehen werden.

*W. O.*

---

**Berichtigung:**

Band III. Seite 8, Zeile 5 von oben statt bestreiten helfen lies bestreiten zu helfen.

---

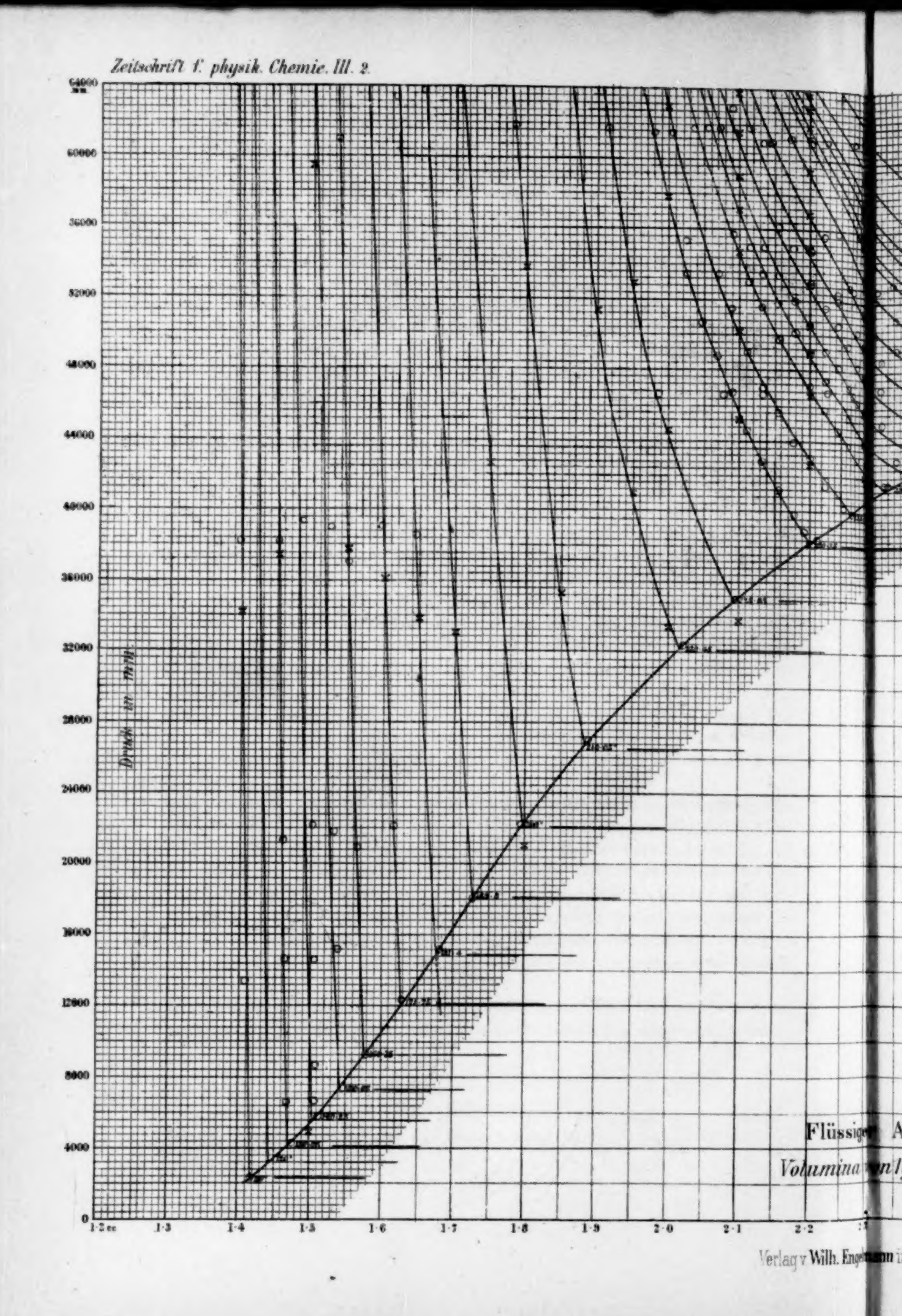
ang

zu-
las
in-
len
Ein
eit)
ger
ler
nen
lar
ass
cht
gie
ese

lie
fte
die
in-
Da-
nt-
ler
enn
Der
ler
ts-
rot

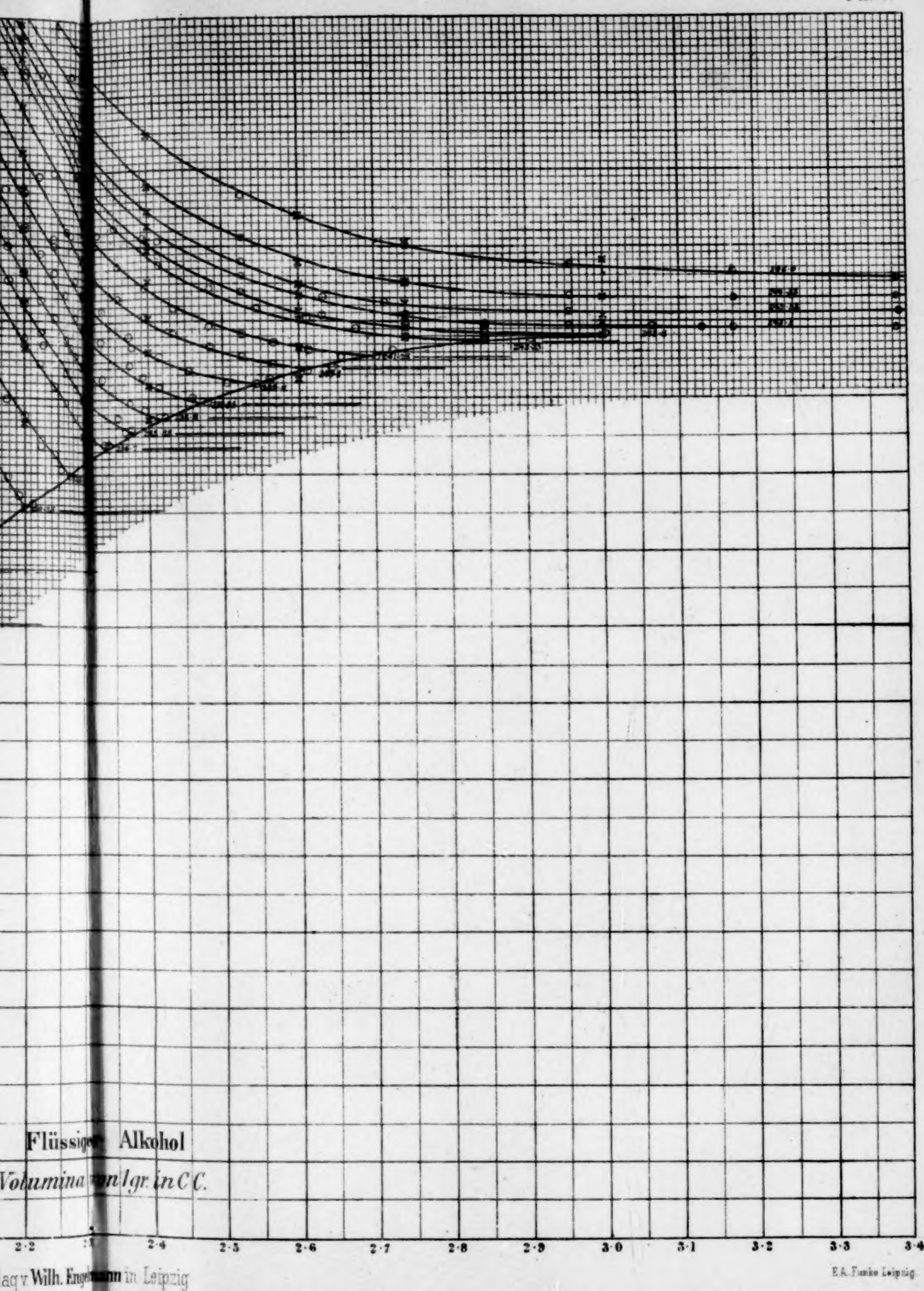
ass
ne-
he.
ler
er-
lie
es
ft-

ass
en.




Verlag v. Wilh. Engelmann i

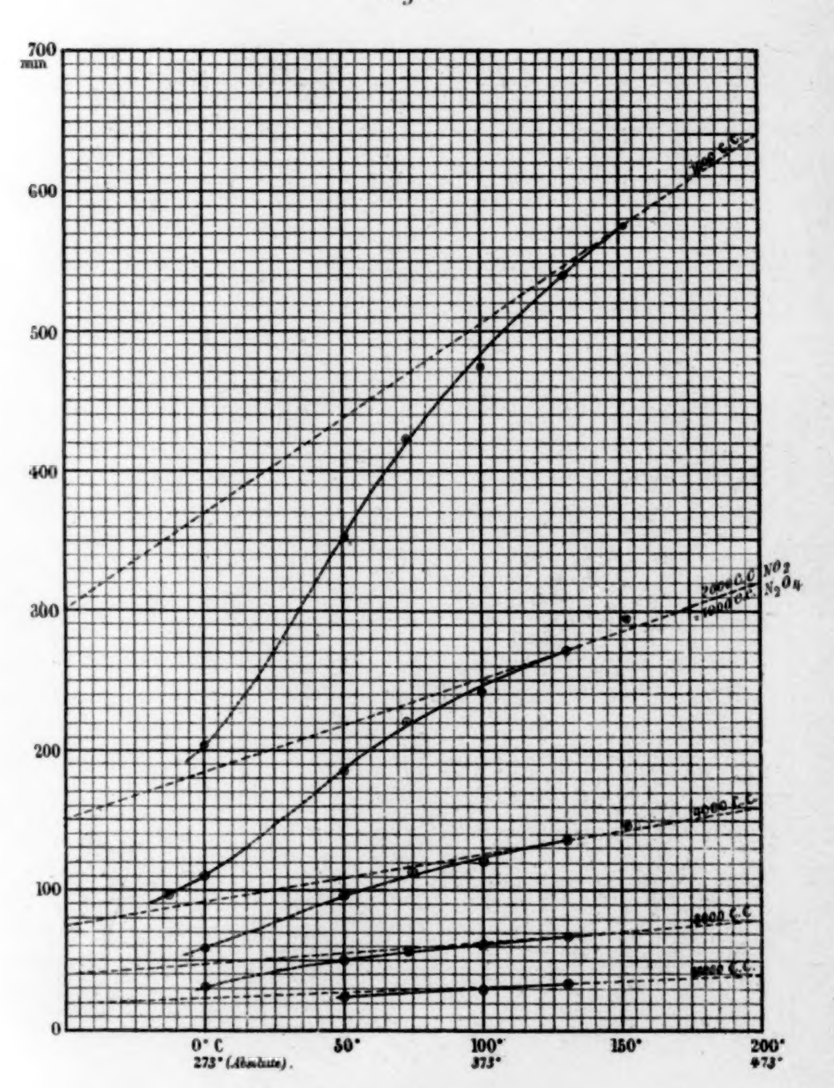
Taf. I.




Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig

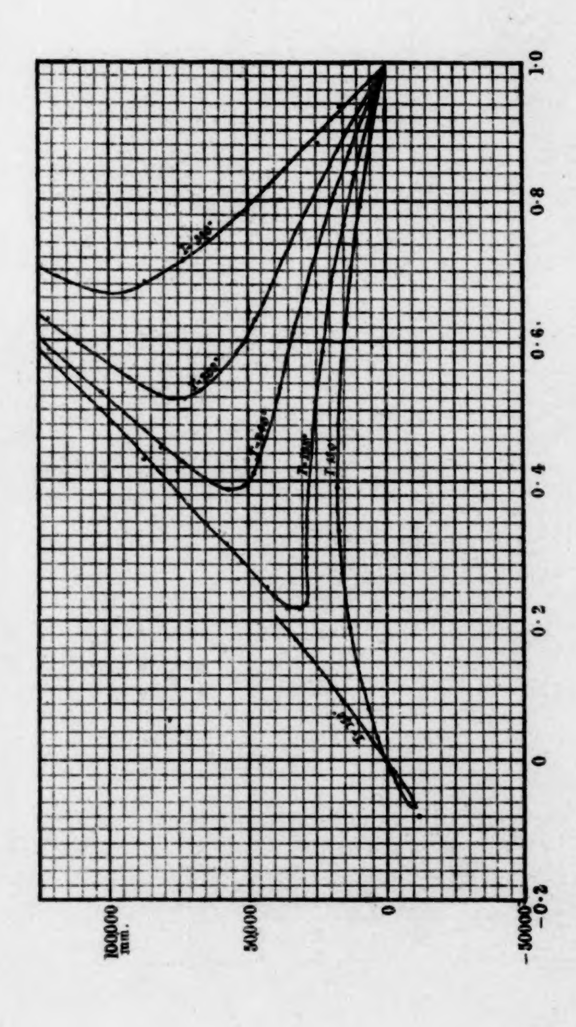
E.A. Funke Leipzig.

*Fig. 1.*




STICKSTOFFHYPEROXYD. ISOCHOREN.

*Fig. 2.*



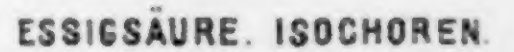

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig.

E. A. Funke, Leipzig.



Fig. 1.




ESSIGSÄURE. ISOCHOREN.




Verlag v. Wilh. Engelmann in Le

*Fig. 2.*



ÄTHER. ISOCHOREN.

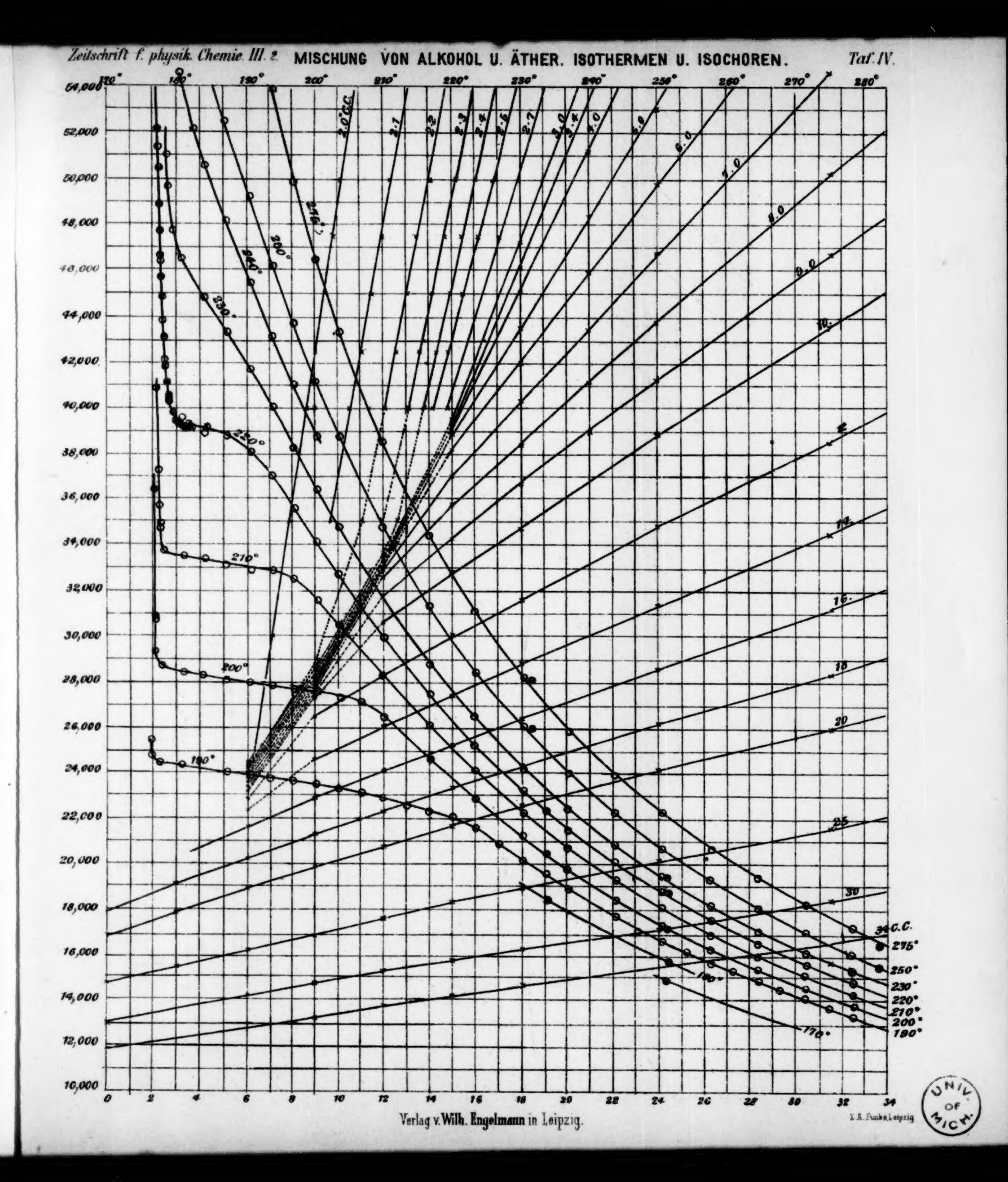
Wilh. Engelmann in Leipzig.

E. A. Funke Leipzig.



MISCHUNG VON ALKOHOL U. ÄTHER. ISOTHERMEN U. ISOCHOREN.








E. A. Funke, Leipzig

# MISCHUNG VON ALKOHOL U. ÄTHER. VOLUMINA VON 1 GR.



1·3 1·4 1·5 1·6 1·7 1·8 1·9 2·0 2·1 2·2 2·3 2·4 2·5 2·6 2·7 2·8 2·9 3·0

55,000 mm

50,000

45,000

40,000

35,000

30,000

25,000

20,000

15,000

10,000

5,000

0

1·3 1·4 1·5 1·6 1·7 1·8

20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 160° 170° 180 190° 200° 210° 220° 230°

C B A E

280° 260° 240° 220° 200° 180° 160° 140° 120° 100°

P=50,000 mm.

P=40,000 mm.

P=5000

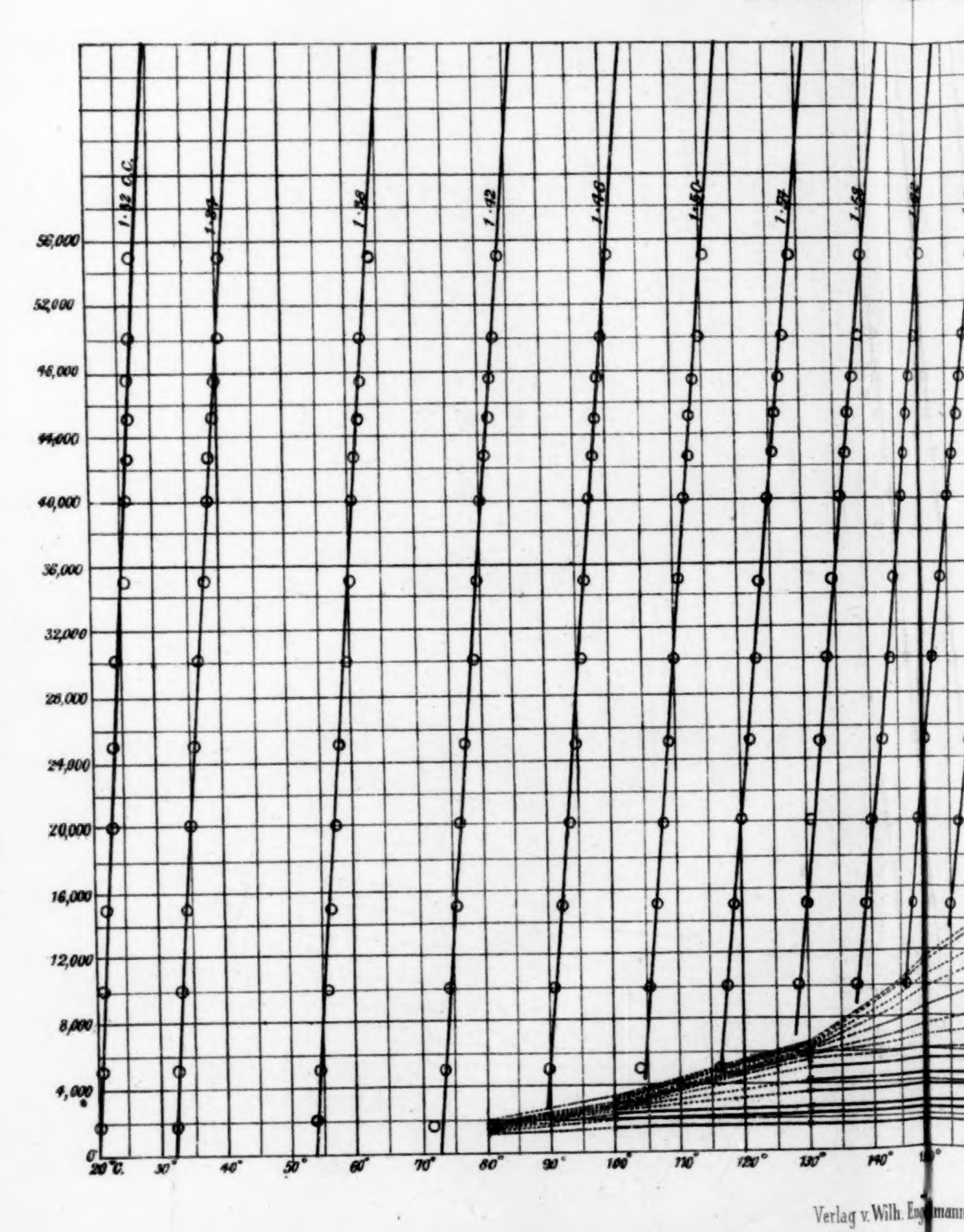
-10 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120

PROZENTRISCHE ZUNAHME DES VOLUMENS BEI MISCHUNG VON ALKOHOL U. ÄTHER BEI KONSTANTEN DRUCKEN U. TEMPERATUREN.

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig.

E. A. Funke, Leipzig.

MISCHUNG VON ALKOHOL U




Verlag v. Wilh. Engelmann

G VON ALKOHOL U. ÄTHER. ISOCHOREN.

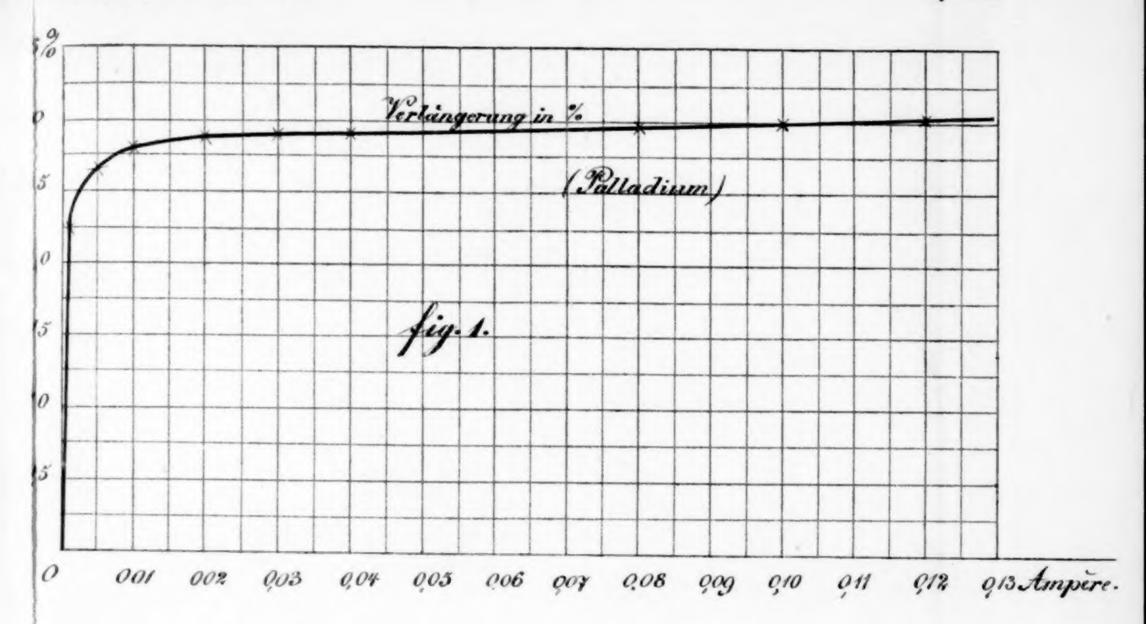
1·58 1·62 1·66 1·70 1·74 1·80 1·85 1·90 1·95 2·0 2·1 2·2 2·3 2·4 2·5 2·7 3·0 3·5 4·0 5·0 6·0 7·0 8·0 9·0 10 12 14 16 18 20 25 30 35 40 50 60 70 80 100 120 150 200 300

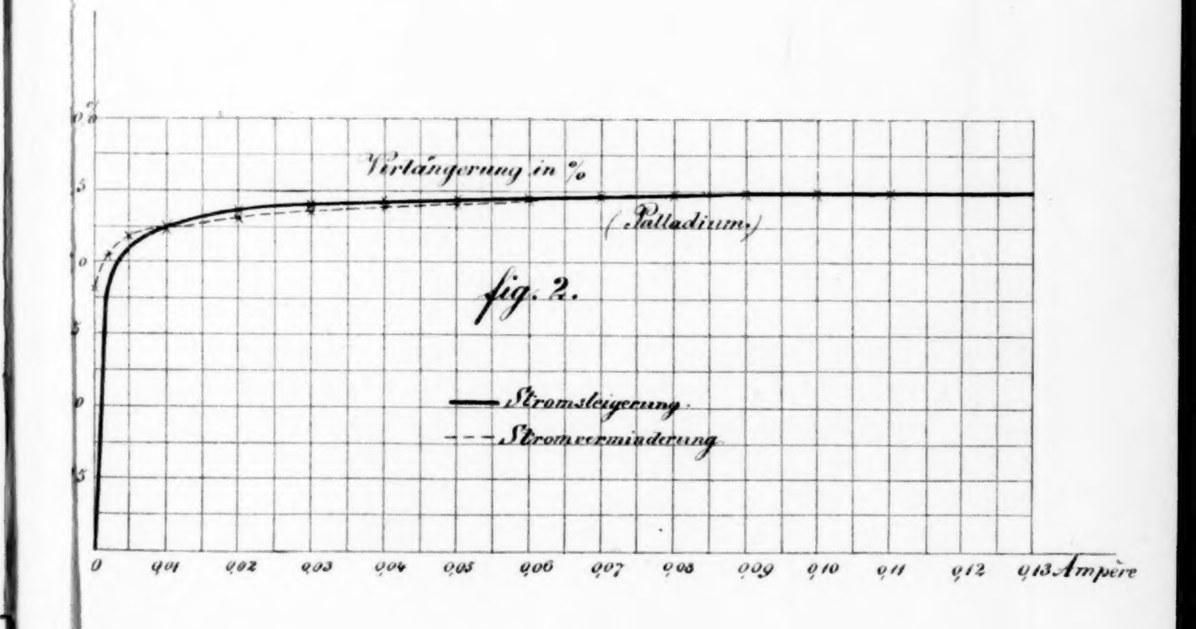
140° 150° 160° 170° 180° 190° 200 210 220° 230° 240° 250° 260° 270° 280°C

E. A. Funke Leipzig

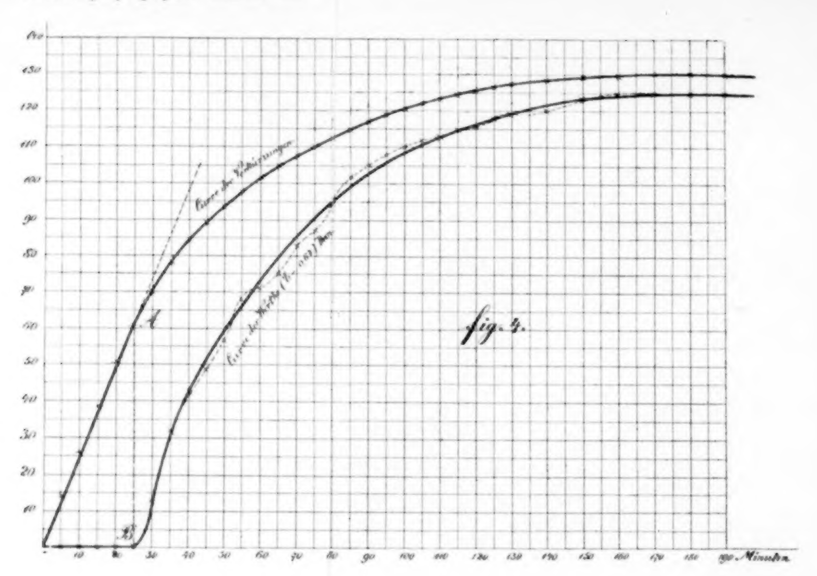




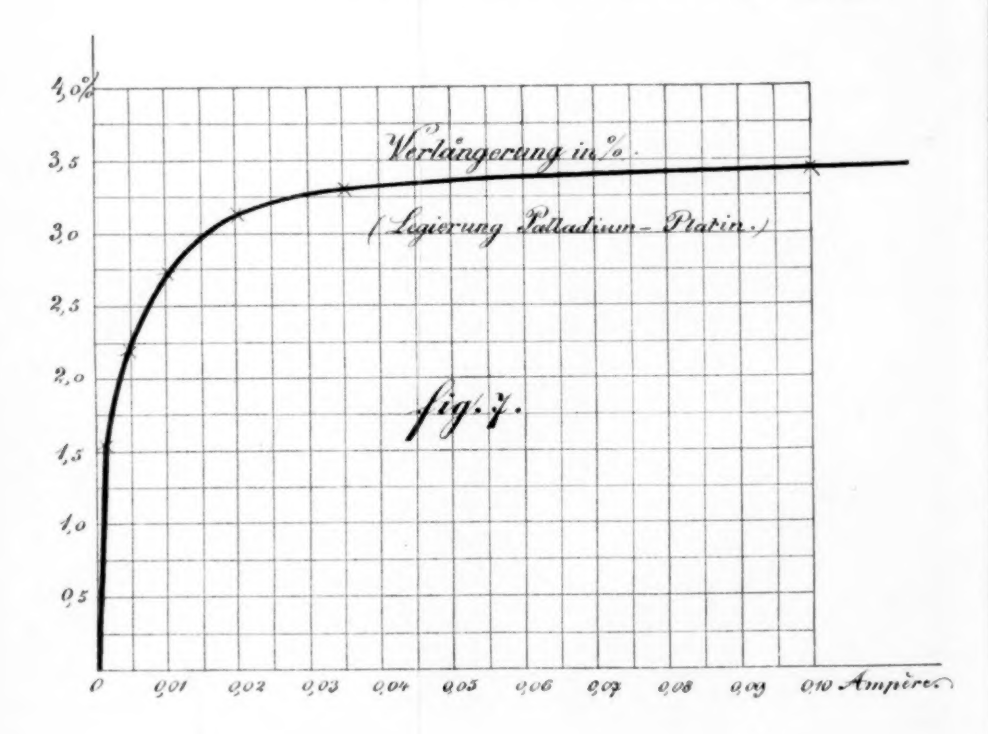


Verlängerung in %
(Palladium)
fig. 1.
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,10
0,11
0,12
0,13 Ampère.


Verlängerung in %
(Palladium)
fig. 2.
Stromsteigerung.
Stromverminderung
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,10
0,11
0,12
0,13 Ampère

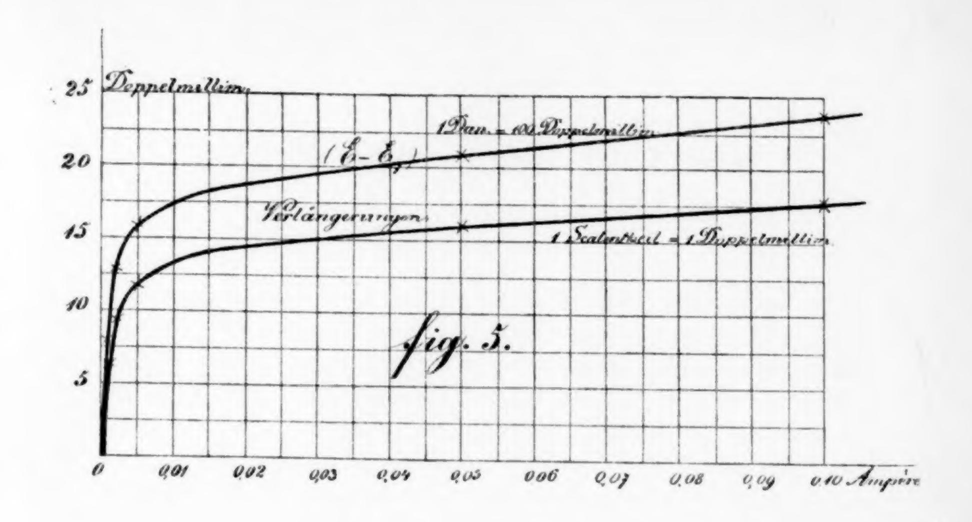


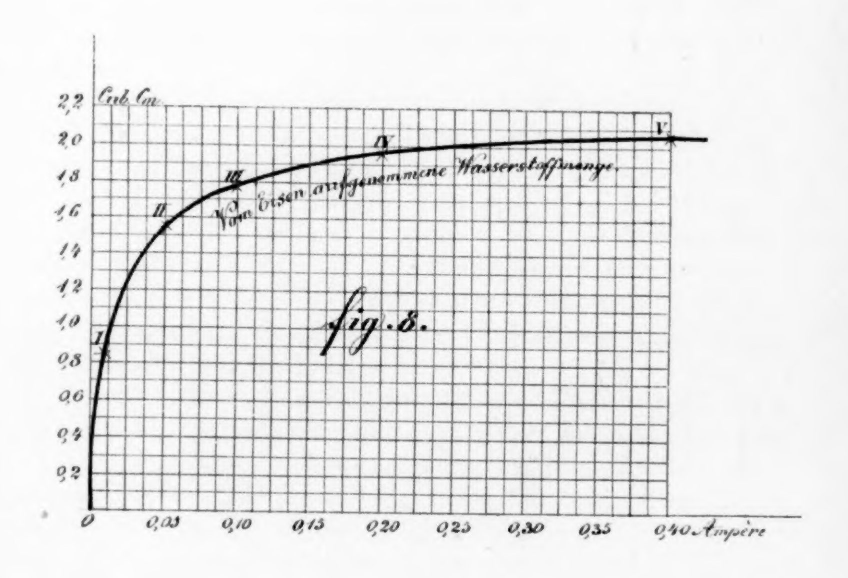


140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
A
B
fig. 4.
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 Minuten

4,0%
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Verlängerung in %.
(Legierung Palladium-Platin.)
fig. 7.
0 0,01 0,02 0,03 0,04 0,05 0,06 0,07 0,08 0,09 0,10 Ampère


Doppelmillim.
25
20
15
10
5
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,10 Ampère
(E - E)
Verlängerungen.
fig. 5.


Cub. Cm.
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
0,35
0,40 Ampère
I
II
III
IV
V
Vom Eisen aufgenommene Wasserstoffmenge.
fig. 8.

# Das labile Gleichgewicht der Atome.

Von

**E. Pringsheim.**

Das Streben, die Chemie als Mechanik der Atome darzustellen, hat dazu geführt, dieselbe analog der physikalischen Mechanik in Statik und Dynamik zu sondern. Als Dalton seine atomistische Hypothese aufstellte, und die von Berthollet geforderte chemische Statik dadurch zur Lehre vom Gleichgewicht der Atome und Molekeln wurde, war die Ansicht herrschend, dass sich die Atome im allgemeinen in Ruhe befinden und nur während des Vorgangs der chemischen Umsetzung selbst diejenige Bewegung ausführen, welche nötig ist, damit sie von der dem ersten chemischen Zustande entsprechenden Ruhelage in diejenige Lage gelangen, welche sie in dem neuen, bei der chemischen Umsetzung gebildeten Körper einnehmen.

Mithin war für diese Auffassung die Statik der Atome gleichbedeutend mit der Lehre von den fertigen chemischen Verbindungen, die Dynamik mit der Lehre von den werdenden, von den chemischen Veränderungen.

Nachdem aber die mechanische Wärmetheorie bewiesen hatte, dass die Molekeln keineswegs in Ruhe sind, sondern fortwährend sehr heftige Bewegungen ausführen, und nachdem mit derselben Wahrscheinlichkeit gefolgert werden musste, dass auch die Atome innerhalb der Molekeln lebhafte Eigenbewegungen besitzen, so mussten sich auch die Chemiker neue Ansichten darüber bilden, welchen Bedingungen die Atombewegung im Zustande der chemischen Ruhe genügen muss, und welche Veränderung dieser Bewegung einer Veränderung in der chemischen Konstitution des betreffenden Körpers entspricht.

Die einfachste und früher allgemein anerkannte Theorie ist nun die, dass der chemische Ruhezustand definiert ist durch das dauernde Verbleiben eines jeden Atoms in seiner Molekel, und dass eine chemische Veränderung eintritt, sobald die einzelnen Atome ihre Molekeln verlassen, oder mehrere Molekeln sich zu einer einzigen verbinden.

Eine andere Hypothese betrachtet die chemischen Verbindungen nur

insofern als stabil, dass der, unserer Beobachtung allein zugängliche, mittlere Zustand aller Molekeln ein gleichmässiger ist, während die einzelnen Atome fortwährend von einer Molekel zur andern wandern, und sonach keine einzelne Molekel in ihrem Bestande dauernd erhalten bleibt.

Diese Theorie, zu welcher ganz unabhängig von einander und von ganz verschiedenen Punkten ausgehend Williamson[1]) zur Erklärung der Bildung von Äther und Wasser aus Schwefelsäure und Alkohol, und Clausius[2]) bei dem Studium der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten gelangt sind, wird jetzt von fast allen Thermochemikern wenigstens in der Weise geteilt, dass sie eine grosse Anzahl von chemischen Ruhezuständen als sogenannte bewegliche Gleichgewichtszustände ansehen, bei denen sich gleichzeitig zwei (oder mehr) chemische Umsetzungen zwischen denselben Elementen so vollziehen, dass fortwährend von der einen vorhandenen Verbindung ebensoviel zersetzt wird, um die andere daraus zu bilden, als gleichzeitig von der zweiten in die erste zurückgebildet wird.[3])

Wir können daher, wenn wir uns nicht mit einer der sichersten und am festesten begründeten physikalischen Disziplinen, nämlich der mechanischen Wärmelehre und der daraus entspringenden kinetischen Gastheorie, in Widerspruch setzen wollen, den Zustand der chemischen Ruhe nicht mehr als vollkommenen Ruhezustand der Atome ansehen, sondern wir müssen ihn vielmehr als eine (im weiteren Sinne) stationäre Bewegung der Atome betrachten. Dabei braucht nicht jedes einzelne Atom wirklich eine stationäre, d. h. von der Zeit unabhängige, Bewegung zu durchlaufen, sondern nur der mittlere Bewegungszustand aller Atome muss von der Zeit unabhängig sein. Denn alle unsere chemischen und physikalischen Beobachtungsmethoden gestatten uns nicht, unsere Versuche an einzelnen Molekeln oder Atomen anzustellen, sondern wir sind gezwungen, immer eine ungeheure Anzahl solcher Teilchen gleichzeitig zu beobachten und können nur über ihren mittleren Zustand, nicht aber über die Bewegung der einzelnen Teilchen etwas erfahren.

Dennoch aber wäre es immer noch möglich, die chemische Ruhe als Gleichgewichtszustand der Atome aufzufassen (ähnlich wie wir auch in der Mechanik von einem dynamischen Gleichgewicht sprechen) und sonach den alten Begriff der chemischen Statik beizubehalten (in ähnlicher Bedeutung, wie das Wort Statik von von Helmholtz[4]) in seiner Ab-

---

[1]) Williamson, Ann. d. Chem. u. Pharm. **77,** 37 ff. 1851. [2]) Clausius, Pogg. Ann. **101,** 338 ff. 1857. [3]) Pfaundler, Pogg. Ann. **131,** 55 ff. 1867. Guldberg u. Waage, Journ. f. prakt. Chem. **19,** 69 ff. 1879. van't Hoff, Etudes de dynam. chim., Amsterdam 1884, S. 4 ff. [4]) v. Helmholtz. Mathematische u. naturwissenschaftliche Mitteilungen d. Berl. Akademie 1884, S. 67.

handlung: „Studien zur Statik monocyklischer Systeme" gebraucht wird), wenn wir im stande wären, Kräfte anzugeben oder auch nur vorauszusetzen von der Beschaffenheit, dass sich diese Kräfte im Gleichgewicht befinden, wenn die chemische Verbindung unverändert erhalten bleibt, und dass eine Störung des Gleichgewichts dieser Kräfte eine chemische Veränderung zur Folge hat.

Die einzigen bis jetzt in die Chemie eingeführten Kräfte aber, die Affinitätskräfte, besitzen diese Eigenschaft keineswegs, sondern alle auf die Atome wirkenden Kräfte brauchen nur solchen Bedingungen zu entsprechen, dass die Bewegungen der Atome diejenigen Beschränkungen erfahren, welche die Theorie als Kriterium des chemischen Ruhezustandes voraussetzt.

Wenn trotzdem die Ausdrücke „chemische Statik und Dynamik" ebenso wie „Gleichgewicht der Atome" noch heutzutage häufig in dem alten Sinne gebraucht werden, so ist dieses Festhalten an altgewohnten Bezeichnungen nur so lange unschädlich, als man sich dabei bewusst bleibt, welcher Sinn diesen Ausdrücken in der kinetischen Vorstellungsweise beigelegt werden muss. Aber obgleich wohl alle Chemiker im allgemeinen von der Eigenbewegung der Molekeln und Atome überzeugt sind, so ist diese Anschauung doch noch lange nicht genug ins einzelne ausgearbeitet, sondern mit den alten Worten haben sich alte Begriffe unbemerkt forterhalten, und in den meisten Teilen der Chemie glaubt man eine Erscheinung genügend beschrieben zu haben, wenn man die Atomanordnung in einer Molekel angiebt, als ob die Atome stets in unveränderter Lage blieben.

Nun ist es allerdings in den meisten Fällen sehr leicht, von der alten Anschauung auf die neue überzugehen, und da die Ausdrucksweise in der alten Vorstellung eine einfachere und bequemere ist als in der neuen, so überlassen es die meisten Autoren ihren Lesern, die alten Worte in die neuen Begriffe zu übersetzen und sich die Bewegung hinzuzudenken.

In manchen Fällen aber sind noch Worte und Begriffe im Gebrauch, die sich nicht so leicht der neuen Vorstellung anpassen, und auch solche, die in der neuen Anschauungsweise gar keinen Sinn geben, trotzdem aber ruhig weiter angewendet werden.

Zu diesen Begriffen gehört meiner Ansicht nach der des labilen Gleichgewichtszustandes der Atome, welcher gar nichts aussagt, aber trotzdem für eine genügende Erklärung einer grossen Anzahl schwer verständlicher Vorgänge angesehen wird.

§ 1. Einige chemische Verbindungen haben die Eigentümlichkeit, durch Zuführung sehr geringer Energiemengen plötzliche und sehr gewaltige chemische Umsetzungen zu erfahren, die sich häufig unter Ent-

wickelung grosser mechanischer Effekte, besonders aber in der Form von Explosionen vollziehen. Solche einer plötzlichen Umsetzung fähigen Stoffe werden als „labile“ Verbindungen bezeichnet, und man nimmt an, dass sich in ihnen die Atome in einer labilen Gleichgewichtslage befinden.[1])

§ 2. Der Einfachheit wegen wollen wir vor der Hand annehmen, dass alle Molekeln einer Verbindung dieselbe Atombewegung besitzen und wollen unter dem Ausdruck „Ruhelage der Atome“ diejenige Lage innerhalb der Molekel verstehen, in welcher die Atome die aus ihrer Bewegung resultierende mittlere Entfernung von einander haben. Dann besteht eine chemische Veränderung entweder darin, dass die Atome in der Molekel neue Ruhelagen einnehmen, oder darin, dass sie sich aus ihrer Molekel entfernen und dann entweder getrennt bleiben oder mit anderen Atomen aus anderen Molekeln neue Molekeln bilden, oder endlich darin, dass sich mehrere Molekeln zu einer zusammensetzen.

Der Übergang von dieser Vorstellung zu der der ungleich verteilten Atombewegung und zur Clausiusschen Anschauungsweise wird dann keine Schwierigkeiten bieten, und die Betrachtung wird durch unsere Annahme bedeutend vereinfacht.

## I.

§ 3. Das Auffällige an den oben erwähnten Erscheinungen besteht bei unserer Betrachtungsweise darin, dass dieselben Atome unter denselben äusseren Bedingungen zwei verschiedene chemische Ruhelagen haben, und dass sie in jeder von dieser verharren, so lange nicht bestimmte äussere Kräfte auf sie einwirken. Während aber die Atome aus der einen Verbindungsweise durch einen blossen äusseren Anstoss in die zweite mögliche Ruhelage übergehen, wäre die Überführung dieses zweiten Zustandes in den ersten nur unter Zuführung einer bestimmten, meist sehr beträchtlichen Energiemenge und nur auf sehr komplizierten Umwegen möglich.

Ia. § 4. Die eine Schwierigkeit, welche bei der Erklärung dieser Erscheinungen auftritt, besteht also darin, dass sich Atome innerhalb derselben Molekel in einer Ruhelage dauernd erhalten können, obwohl diese Lage nicht den Affinitätskräften aller in der Molekel vereinigten Atome entspricht.

Diesen Zustand vergleicht man mit dem labilen Gleichgewicht in der Mechanik; so sagt Thomsen[2]) von diesen Verbindungen: „sie ähneln dem

---

[1]) Vgl. L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 5. Aufl. 1884. S. 401.
[2]) Thomsen, Pogg. Ann. **92,** 34 ff. 1854.

Kegel, der auf seiner Spitze steht, und der durch den geringsten Stoss aus seiner Stellung fällt."

Dass diese Vergleichung nur den Wert einer äusseren Analogisierung haben kann, geht aus dem oben über das chemische Gleichgewicht Gesagten hervor. Trotzdem wird der Zustand dieser leicht zerfallenden Verbindungen in der Litteratur vielfach direkt als labiles Gleichgewicht der Atome bezeichnet, und man glaubt durch diese Bezeichnung eine Erklärung oder wenigstens Charakteristik der Erscheinungen gegeben zu haben.

§ 5. Nun besteht das entscheidende Merkmal des labilen Gleichgewichts in der Mechanik darin, dass die geringste Kraft genügt, dasselbe zu stören und das System in das stabile Gleichgewicht überzuführen. Wenn also auch nur eine genügende Analogie vorhanden sein soll, müsste auch bei dem labilen Gleichgewicht der Atome die geringste Kraft hinreichen, um die stabile Verbindungsweise herzustellen. Das ist aber keineswegs der Fall,[1]) sondern es kommt dabei sehr wesentlich auf die Art der wirkenden Kraft an, und Verbindungen, die bei blosser Berührung mit einer Feder unter heftiger Energieentwickelung explodieren, kann man um viele Thermometergrade erwärmen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Dass bei dieser Wärmezuführung auch die Atombewegung beschleunigt und die Ruhelage der Atome verändert wird, ist klar, und wenn wir es mit einem labilen Zustande zu thun hätten, bei dem jede geringste Beschleunigung einen Zerfall hervorbringen müsste, so würde durch die Temperaturerhöhung der Zerfall ebenso eintreten müssen.

Wenn wir also diesen Bewegungszustand mit einem Gleichgewicht vergleichen wollen, so könnte dieses weder das stabile noch das labile, sondern höchstens das indifferente Gleichgewicht sein, dessen Aufhören oder Fortbestehen lediglich von der Art und Richtung der hinzutretenden Kräfte abhängt.[2])

Ib. § 6. Die zweite Schwierigkeit in der Erklärung der sogenannten labilen Verbindungen liegt darin, dass eine verhältnismässig sehr kleine Kraft so grosse chemische Veränderungen und so auffällige und gewaltige mechanische Folgen hervorbringen kann. Und da bei Körpern, die sich mechanisch im labilen Gleichgewicht befinden, der geringste Anstoss genügt, um die Körper, mögen sie selbst noch so kolossal sein, in eine Bewegung zu versetzen, welche ungeheure mechanische Energieentwickelung

---

[1]) Vgl. Ostwald, Allgemeine Chemie 2, 457 u. 458.

[2]) So nimmt Maxwell (Theory of Head, London 1877, S. 271) an, dass bei photochemischen Substanzen die Molekeln durch chemische Manipulation in die Lage nahezu indifferenten Gleichgewichts gelangt sind.

zur Folge haben kann, so glaubte man auch bei den chemischen Körpern die durch verschwindend kleine Kräfte hervorgerufenen grossen Energieentwickelungen aus dem labilen Gleichgewicht der Atome erklären zu müssen.

§ 7. Nun sehen wir aber andererseits ebenfalls unmessbar kleine Kräfte bedeutende chemische Veränderungen hervorbringen, die wir nicht als einen Übergang vom labilen in das stabile Gleichgewicht auffassen können. Denn als erste Bedingung der Labilität eines Zustandes ist die zu setzen, dass die Grösse der Veränderung unabhängig ist von der sie hervorbringenden Kraft. Beim Chlorknallgas aber, das bekanntlich durch Einwirkung ultravioletten Lichts, dessen mechanisches Äquivalent unmessbar klein ist, zu heftigen Explosionen gebracht wird, ist, wie Bunsen und Roscoe[1]) gezeigt haben, die gebildete Menge Salzsäure direkt proportional der absorbierten Lichtmenge.

Den gleichen Effekt also, den man nur durch die Annahme eines labilen Gleichgewichts der Atome erklären zu können meinte, sieht man hier bei einem Körper, bei dem direkt erwiesen ist, dass kein labiles Gleichgewicht stattfindet.

## II.

§ 8. Wenn wir also den labilen Gleichgewichtszustand weder als Erklärung noch als Analogie zulassen wollen, so tritt die Frage an uns heran, auf welche andere Weise wir diese auffälligen Vorgänge erklären oder mit welchen anderen bekannten Erscheinungen wir sie vergleichen wollen.

IIa. § 9. Die erste Schwierigkeit nun, die sich uns bei den „labilen" Verbindungen darbot, findet sich in ganz derselben Weise bei einer anderen grossen Klasse chemischer Körper, nämlich bei den isomeren Körpern. Bei diesen wird die Verschiedenheit im chemischen Verhalten von Verbindungen, deren Molekeln aus ganz denselben Atomen bestehen, durch die Annahme erklärt, dass nicht alle zu einer Molekel verbundenen Atome in gleicher Weise mit ihren Affinitäten aufeinander wirken, sondern dass es auch auf die Stellung der Atome in der Molekel ankommt. Auch hier hat man also bei allen denjenigen isomeren Verbindungen, welche nicht unter dem Maximum der möglichen Energieentwickelung entstanden sind, einen Ruhezustand der Atome, der nicht den Affinitätskräften aller in der Molekel vereinigten Atome entspricht.

Hier tritt also ganz dieselbe Schwierigkeit auf, wie bei den „labi-

---

[1]) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100**, 81. 1857. E. Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 390 f. 1887.

len" Verbindungen; dieselbe ist aber durch das Gesetz der Atomverkettung gelöst.

§ 10. Wir brauchen dieses Gesetz nur auf unsere „labilen" Verbindungen auszudehnen, um für diese eine ebenso gute Erklärung zu haben, wie für die Isomerien.[1]) Die „labilen" Verbindungen sind dann einfach solche, welche durch einen sehr geringen äusseren Anstoss in eine andere isomere Form übergehen können, und diejenigen „labilen" Körper, welche bei ihrer Umsetzung in verschiedene Bestandteile zerfallen, kann man als solche ansehen, deren stabilere isomere Form nicht ein homogener chemischer Körper, sondern aus verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt ist.

Und in der That giebt es auch unter den isomeren Verbindungen solche, welche alle Eigenschaften „labiler" Körper an sich tragen und sich unter dem Einfluss verschwindend kleiner äusserer Kräfte in ihre stabilere isomere Form umsetzen. Hierher gehört die von Wöhler gefundene Umsetzung des Ammoniumcyanats in Harnstoff,[2]) ebenso die beiden isomeren Chlorkohlenwasserstoffe $C_2H_4Cl_2$, aus denen durch Substitution unter Umständen isomere, unter Umständen aber auch identische Verbindungen entstehen, ein Beweis, dass die Substitutionsprodukte mitunter so labil sind, dass sie sich während des Vorganges der Substitution selbst in eine ihnen isomere Form umsetzen. Ebenso ist es zu erklären, dass die drei isomeren Bromphenole $C_6H_4BrOH$ mit Kali geschmolzen nicht die drei verschiedenen Dihydroxylbenzole $C_6H_4(OH)_2$ ergeben, sondern ein und dasselbe, das Resorcin.

Überhaupt scheint dieser Fall der Labilität bei isomeren Verbindungen viel häufiger vorzukommen, als man bis jetzt anzunehmen geneigt war, und es ist wohl der Umstand, dass eine grosse Zahl theoretisch vorausgesagter isomerer Formen noch nicht aufgefunden werden konnte, hauptsächlich der Labilität dieser Verbindungen zuzuschreiben.

IIb. § 11. Jetzt bleibt nur noch die Frage zu erledigen, in welcher Weise diese kleinen äusseren Kräfte so plötzliche und so gewaltige chemische Veränderungen zu stande bringen.

Die Antwort auf diese Frage ergiebt sich ganz von selbst, wenn man nach der Theorie der Atomverkettung die Molekeln als Konglomerate gewisser miteinander verbundener Atomkomplexe, nicht als Konglomerate einzelner gleichberechtigter Atome auffasst. Dann kann man jeden einzelnen dieser Atomkomplexe gewissermassen als selbständige Molekel ansehen, welche erst in ihre Elementaratome zerlegt werden muss, ehe eine Umlagerung der Atome in der Gesamtmolekel stattfinden kann.

---

[1]) Vgl. L. Meyer, l. c. S. 409. [2]) Vgl. L. Meyer, l. c. S. 273 f.

Zur Zerlegung eines solchen Atomkomplexes ist natürlich eine gewisse äussere Kraft nötig, und wenn wir eine jede Molekel eines solchen Körpers getrennt von den anderen untersuchen könnten, so würden wir finden, dass zu ihrer Zerlegung eine ganz bestimmte Kraft nötig ist, verschieden je nach der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Molekel, aber unter allen Umständen so klein, dass sie mit unseren jetzigen Hilfsmitteln unmessbar ist. Zur Zerlegung von $n$ solchen getrennten Molekeln wäre die $n$-fache Kraft erforderlich, und wenn wir eine sehr grosse Anzahl solcher Molekeln untersuchten, würde diese Kraft einen messbaren, der Zahl der Molekeln proportionalen Wert erreichen.

Anders verhält es sich, wenn wir die Molekeln nicht einzeln, sondern in unmittelbarer Berührung miteinander vor uns haben, wie es bei unseren Experimenten stets der Fall ist. Auch hier genügt dieselbe unmessbar kleine Kraft, um einen Atomkomplex zu zerlegen, aber da sich die dissociierten Atome des Komplexes mit den anderen Atomen derselben Molekel zu neuen Molekeln vereinigen, so wird die dieser Vereinigung entsprechende Wärmemenge frei, theilt sich durch Leitung den Nachbarmolekeln mit und überbringt diesen so diejenige Menge Energie, deren sie selbst zum Zerfall bedürfen. Die Energie also, welche der ersten Molekel von aussen zugeführt werden muss, empfängt die zweite, dritte u. s. w. von der zersetzten Nachbarmolekel, und so genügt dieselbe äussere Kraft, die nötig war, um eine einzige isolierte Molekel zu zersetzen, hier zur Zersetzung einer unbegrenzten Zahl von Molekeln. Welche Bewegungen die Atome vorher gehabt haben, ob sie schon nahe an der Dissociation waren, oder ob ihr Verbindungszustand ein sehr stabiler war, das kann zwar die Grösse der zur Zerlegung der ersten Molekel nötigen unmessbar kleinen Kraft beeinflussen, ist aber für den unserer Beobachtung zugänglichen Prozess vollständig gleichgültig.

Die einzige in der Atombewegung liegende Bedingung für die Möglichkeit einer solchen Umsetzung besteht darin, dass die zur Zerlegung einer Molekel nötige Arbeit kleiner ist, als die bei der nachherigen Wiedervereinigung frei werdende Energie. Ob ein solcher Prozess sich dann von selbst weiter fortsetzt, ob er plötzlich oder nur sehr langsam, ob er ruhig oder mit dem Charakter einer Explosion erfolgt, das hängt teils von der Grösse des Kraftüberschusses, teils von der Lage der Molekeln gegeneinander, teils von der Beschaffenheit des Gefässes ab, worin sich die Umsetzung vollzieht. Und so kann man dieselbe chemische Verbindung nach Belieben unter heftiger Explosion verpuffen, langsam verbrennen, oder auch nur in dem Masse zerstören, als man äussere Kräfte auf sie wirken lässt.

§ 12. In Wirklichkeit werden natürlich bloss diejenigen Verbindungen die Erscheinung des „labilen Gleichgewichts" zeigen, bei deren Umsetzung eine so bedeutende Wärmemenge frei wird, dass einer grossen Anzahl benachbarter Atome gleichzeitig die zu ihrer Zersetzung nötige Energie zugeführt wird; und in der That ist es ja gerade die bei der Umsetzung dieser Verbindungen entwickelte grosse Energiemenge, welche die Aufmerksamkeit der Beobachter erregt und zu der ganzen Fiktion des labilen Gleichgewichts Veranlassung gegeben hat.

So geben Sarrau und Vieille[1]) folgende, sehr hohe Umsetzungswärmen explosiver Verbindungen an:

| Substanz | Umsetzung | Umsetzungswärme |
|---|---|---|
| Nitroglycerin . . . | $C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 3CO_2 + {}^5/_2 H_2O + 3N + {}^1/_2 O$ | 3605 $K$ |
| Nitromannit . . . . | $C_6H_8(NO_2)_6O_6 = 6CO_2 + 4H_2O + 3N + 2O$ | 6785 „ |
| Schiessbaumwolle | $C_{24}H_{29}N_{11}O_{42} = 15CO + 9CO_2 + 11H + 11N + 9H_2O$ | 12038 „ |
| Kaliumpikrat . . . | $C_6H_2K(NO_2)_3O + {}^{13}/_2 O = 5CO_2 + KOH, CO_2 + {}^1/_2 H_2O + 3N$ | 6197 „ |

Dagegen zeigen die isomeren, nicht labilen Verbindungen im allgemeinen sehr geringe Umsetzungswärmen.

So folgen z. B. aus den von Berthelot,[2]) Favre und Silbermann,[3]) Louguinine,[4]) von Rechenberg[5]) und de Forcrand[6]) beobachteten Verbrennungs- resp. Neutralisationswärmen durch einfache Subtraktion der betreffenden Zahlen folgende:

Umsetzungswärmen isomerer Verbindungen in einander:

| Umsetzung von | Umsetzung in | Formel | Umsetzungswärme |
|---|---|---|---|
| Allylalkohol | Aceton | $C_3H_6O$ | 186 $K$ |
| Aceton | Orthopropylaldehyd | $C_3H_6O$ | 40 „ |
| Essigholzäther | Ameisenäther | $C_3H_6O_2$ | 46 „ |
| Propylalkohol | Isopropylalkohol | $C_3H_8O$ | 21 „ |
| Isopropylenglycol | Propylenglycol | $C_3H_8O_2$ | 51 „ |
| Glyoxal | Glycolid | $C_4H_2O_4$ | 49 „ |

[1]) Sarrau und Vieille, Compt. rend. **93**, 269. 1881. Naumann, Thermochemie S. 419. 1882. [2]) Berthelot, Compt. rend. **83**, 414. 1876. [3]) Favre und Silbermann, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **34**, 441—443. 1852. [4]) Louguinine, Compt. rend. **90**, 1279 ff. 1880; **91**, 298 ff. 1880; **92**, 455—458 u. 526 f. 1881. [5]) C. v. Rechenberg, Journ. f. pr. Chem. (2) **22**, 15—17, 21—34. 1880. [6]) de Forcrand, Compt. rend. **96**, 1662. 1883; **98**, 295—297. 1884. Vgl. auch Naumann, l. c. S. 399 ff.

| Umsetzung von | in | Formel | Umsetzungswärme |
|---|---|---|---|
| Isobutylalkohol | Trimethylkarbinol | $C_4H_{10}O$ | 39 $K$ |
| Äthylvinylkarbinol | Valeraldehyd | $C_5H_{10}O$ | 111 „ |
| Stärke | Cellulose | $C_6H_{10}O_5$ | 50 „ |
| Cellulose | Inulin | | 90 „ |
| Valerianholzäther | Butteräther | $C_6H_{12}O_2$ | 331 „ |
| Mannit | Dulcit | $C_6H_{14}O_6$ | 70 „ |
| Salicylsäure | Metaoxybenzoësäure | $C_7H_6O_3$ | 50 „ |
| Metaoxybenzoësäure | Paraoxybenzoësäure | | 20 „ |
| Essigamyläther | Valerianäther | $C_7H_{14}O_2$ | 177 „ |
| Citronenöl | Terpentinöl | $C_{10}H_{16}$ | 145 „ |
| Rohrzucker | Maltoseanhydrid | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 30 „ |
| Maltoseanhydrid | Milchzuckeranhydrid | | 10 „ |

Die angeführten Zahlen sind die Umsetzungswärmen von einem Molekulargewicht der betreffenden Verbindung; einige von ihnen sind so klein, dass sie noch innerhalb der bei der Messung der Verbrennungswärmen, aus denen sie abgeleitet sind, auftretenden Fehlergrenzen fallen und keine von allen Zahlen erreicht 5% der Verbrennungswärmen, deren Differenz sie bilden.

§ 13. Unsere Anschauungsweise der „labilen" Verbindungen lässt sich sehr leicht auf die „labilen" Gemenge ausdehnen, und der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, dass in dem einen Falle die nach Vereinigung strebenden Atome in getrennten Molekeln sich befinden, während sie in dem andern zwar in derselben Molekel enthalten sind, aber in solchen Lagen, dass ihre Affinitätskräfte nicht frei aufeinander wirken können.

Somit beruht das Hindernis der Vereinigung zu dem stabilsten Gleichgewicht nur auf räumlicher Trennung der Atome, gleichgültig, ob man die aufeinander chemisch wirksamen Bestandteile an der Erreichung ihres stabilen Gleichgewichts dadurch hindert, dass man sie in getrennten Gefässen aufbewahrt, oder dadurch, dass man sie miteinander mechanisch mengt, ohne ihnen die zu ihrer Vereinigung nötigen äusseren Bedingungen zu gewähren, oder endlich dadurch, dass man sie in einen solchen als labil bezeichneten Gleichgewichtszustand überführt.

§ 14. Jetzt wollen wir den Versuch machen, bei der Betrachtung der als labile Gleichgewichtszustände bezeichneten Verbindungen von der Annahme der gleichverteilten Atombewegungen zu der allgemeinsten Theorie von Clausius resp. Williamson überzugehen, da diese die einfachere Anschauung als speziellen Fall in sich begreift.

Wir müssen also annehmen, dass die Molekeln sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen, welche bei Gasen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, und dass ebenso die Atome ganz verschiedene Bewegungen ausführen, die sich aber auch um einen mittleren Bewegungszustand gesetzmässig gruppieren.

Wenn keine äusseren Kräfte wirken, können dann Änderungen in der Zusammensetzung der einzelnen Molekeln nur bei Zusammenstössen eintreten. Dabei wollen wir mit Pfaundler[1]) vier Fälle unterscheiden:

1. Zwei Molekeln mit verhältnismässig grosser innerer und äusserer Bewegung stossen so zusammen, dass dadurch die äussere Bewegung ganz oder zum grossen Teil in innere verwandelt wird. Infolgedessen wird in einer oder auch in beiden Molekeln die Disgregation so vermehrt, dass eine Spaltung in einzelne Atome oder Atomkomplexe eintritt.

2. Es treffen sich zwei Molekeln, deren äussere und innere Bewegung sehr klein ist. Hier ist es möglich, dass die resultierende innere Bewegung nicht allein zu klein ist, die beiden ursprünglichen Molekeln zu spalten, sondern auch nicht ausreicht, ihre bleibende Vereinigung zu hindern. Es resultiert eine aus den beiden ursprünglichen zusammengesetzte Molekel.

3. Es treffen sich zwei Molekeln unter solchen Bedingungen, dass die resultierende innere Bewegung zu klein ist, um die Molekeln zu spalten, aber gross genug, die bleibende Vereinigung beider Molekeln zu hindern: sie fliegen also auseinander wie elastische Kugeln.

4. Die Molekeln treffen sich unter solchen Bedingungen, dass wie im Fall 2 zunächst eine aus den beiden ursprünglichen zusammengesetzte Doppelmolekel entsteht, dass die Bestandteile dieser Doppelmolekel jedoch solche inneren Bewegungsverhältnisse besitzen, welche eine Spaltung in einer anderen Richtung veranlassen. Die bei dem Zusammenstoss verschwindende äussere Bewegung ist in innere verwandelt worden, und ob durch diesen Zuwachs der inneren Bewegung die Spaltung in die beiden ursprünglichen Molekeln oder in anders zusammengesetzte neue Molekeln erfolgt, das hängt ausser von den Affinitäten der beteiligten Atome wesentlich auch von der schon vorher vorhandenen inneren Bewegung der Bestandteile der zusammenstossenden Molekeln ab.

§ 15. Wenn bei den von uns betrachteten Verbindungen der Fall 1 oder 4 eintreten würde, so würde bei der nachher erfolgenden Wiedervereinigung der Atome eine so grosse Wärmemenge frei werden, dass sich mit ihrer Hilfe eine Zersetzung der Nachbarmolekeln und somit nach und nach eine Umsetzung der ganzen Masse der Verbindung vollziehen

---

[1]) Pfaundler, Pogg. Ann. **131,** 79. 1867.

würde. Mithin müssen diejenigen „labilen“ Körper, die sich dauernd in diesem Zustande erhalten können, so weit von ihrer Dissociationstemperatur entfernt sein, dass die Disgregation ihrer Atome und die Geschwindigkeit der Molekeln in keinem Falle genügend ist, um die unter 1. und 2. geschilderten Vorgänge hervorzubringen. Und in der That treten die Erscheinungen des „labilen Gleichgewichts“ bei Temperaturen ein, die sehr tief unter der Dissociationstemperatur der betreffenden Verbindungen liegen, und andererseits kann man fast bei allen diesen Körpern die Umsetzung auch durch eine blosse Temperaturerhöhung hervorbringen. Dann tritt die chemische Umlagerung bei derjenigen Temperatur ein, bei welcher die Fälle 1 und 4 der Zusammenstösse aufzutreten beginnen. Aus dieser Überlegung geht hervor, dass auf die „labilen“ Verbindungen die Clausius-Williamsonsche Hypothese keine Anwendung findet, sondern dass bei ihnen, so lange keine chemische Veränderung eintritt, die einzelnen Molekeln dauernd von denselben Atomen gebildet werden.

§ 16. Denken wir uns nun einen solchen Körper, bei dem ohne die Wirkung äusserer Kräfte nur die unter 2. und 3. besprochenen Zusammenstösse stattfinden können und untersuchen den Einfluss, welchen eine von aussen zugeführte Energiemenge auf ihn haben kann.

Diese äussere Energie kann auf verschiedene Weise eingeführt werden: Entweder kann sie die Molekulargeschwindigkeit des Körpers ändern, woraus dann indirekt mit Hilfe der Zusammenstösse auch eine Steigerung der Atombewegung entsteht, oder sie kann direkt auf die Atombewegung wirken und dadurch indirekt eine Steigerung der Molekularbewegung hervorbringen, oder sie kann gleichzeitig die Molekular- und die Atombewegung direkt beschleunigen.

Im allgemeinen wird wohl in Wirklichkeit der dritte Fall eintreten, und nur selten wird sich der Vorgang den im ersten und zweiten Falle beschriebenen Grenzen nähern.

§ 17. Bei der Energiezuführung durch Wärmeleitung scheint im wesentlichen die Molekulargeschwindigkeit geändert zu werden; denn da die Wärmeleitung nur davon abhängt, ob eine Temperaturdifferenz vorhanden ist, und die Temperatur — wenigstens bei Gasen — nur von der molekularen Energie bestimmt wird, so ist anzunehmen, dass sich dabei hauptsächlich die molekularen Energien auszugleichen suchen.[1])

§ 18. Anders scheint es sich bei der Energieübertragung durch Erschütterungen zu verhalten. Hier kommt es für die chemische Wirkung

[1]) Vgl. Stephan, Sitzungsber. d. Wien. Ak. 2. Abteil. 1875, S. 74 und 75. Boltzmann, Pogg. Ann. **157,** 457 ff. 1876. A. Schleiermacher, Wied. Ann. **36,** 354. 1889.

sehr wesentlich auf die Art der Erschütterung an;[1]) besonders Wellenbewegungen und andere periodische Erschütterungen sind auch bei sehr geringer Intensität imstande, Explosionen hervorzurufen, wobei jedoch eine jede Substanz, welche durch sie explodiert, eine bestimmte Geschwindigkeit der Schwingung erfordert. Jodstickstoff z. B. explodiert nicht auf einer tief-, wohl aber auf einer hochtönenden Saite oder Platte, ebenso wird die Explosion einer grossen Menge Nitroglycerin durch wenige Dezigramm Knallquecksilber als Zündstoff hervorgebracht, während eine äquivalente Menge Jodstickstoff nicht imstande ist, denselben Effekt zu erzielen.[2])

Da sich nun die Molekeln in einer ganz wirren und unregelmässigen Weise zu bewegen scheinen, während die Atome wahrscheinlich Schwingungsbewegungen ausführen,[3]) so ist es sehr wahrscheinlich, dass die von der Schwingungsdauer abhängige chemische Wirkung der Erschütterung durch direkte Übertragung der Energie an die Atome hervorgerufen wird. Daraus ergiebt sich von selbst, dass diese Energie zunächst zur Vergrösserung der Disgregation benutzt wird, und entweder direkt eine Dissociation hervorbringt oder bei den nächsten Zusammenstössen die unter 1. und 4. (S. 155) aufgeführten Erscheinungen verursacht. In jedem Falle wird bei dieser Art der Energieübertragung, wenn die zugeführte Energie nur gross genug ist, zunächst eine kleine Zahl von Molekeln und dann infolge davon die ganze Masse der Verbindung zersetzt.

Auf dieselbe Weise sind wohl auch die chemischen Wirkungen des Lichts zu erklären, die ebenfalls sehr wesentlich von der Wellenlänge abhängen.

Das für jede Substanz konstante Verhältnis zwischen Atom- und Molekularenergie tritt bei einseitiger Veränderung dieser Energie nur durch Vermittelung der Zusammenstösse wieder ein. Daher kann die den Atomen direkt zugeführte Energie vor diesem Ausgleich sehr wohl zu anderen Zwecken verbraucht werden, wie in unserem Fall zur chemischen Veränderung, in anderen Fällen vielleicht auch zur Hervorbringung der Fluorescenz, Phosphorescenz oder elektrischer Erscheinungen.

§ 19. Demnach unterscheiden sich diejenigen Verbindungen, welche man nur durch die Annahme eines labilen Gleichgewichts ihrer Atome erklären zu können meinte, in der Atom-Anordnung und -Bewegung keineswegs qualitativ von den anderen chemischen Körpern, die sich unter Ener-

---

[1]) Vgl. L. Meyer, Die modernen Theorien d. Chemie. 5. Aufl. 1884, S. 405.

[2]) Vgl. Champion und Pellet, Compt. rend. 77, 55. 1873.

[3]) Vgl. Maxwell, Theory of Head, London 1877, S. 326. Stokes, Pogg. Ann. Ergänzungsband 4, 325. 1854.

gieentwickelung in andere Formen umsetzen können. Man kann jedoch für die Möglichkeit des Bestehens solcher eines plötzlichen Umsatzes fähigen Verbindungen folgende Bedingungen aufstellen:

1. Die bei der Umsetzung einer Molekel frei werdende Energiemenge muss verhältnismässig gross sein, mindestens grösser als die zur Zersetzung der Molekel erforderliche Energie.

2. Die Disgregation muss sich unter einer gewissen Grenze befinden. (Sonst tritt die Umsetzung von selbst ein, vgl. S. 156.)

3. Die Disgregation muss eine gewisse untere Grenze überschreiten. (Sonst genügen nicht geringe Energiemengen, um die Disgregation einzelner Atome über die unter 2. angeführte obere Grenze zu vergrössern.)

---

# Zur elektrochemischen Thermodynamik.

Schreiben von

**Prof. Willard Gibbs**

an den Sekretär des Elektrolyse-Komittes der British Association.[1]

Da mein vor einiger Zeit geschriebener Brief über den Nutzeffekt einer vollkommenen oder umkehrbaren galvanischen Zelle einige Diskussion hervorgerufen zu haben scheint, so möchte ich meine Anschauungen etwas vollständiger darlegen.

Es ist leicht, den Gegenstand unter die kanonische Form des Carnotschen Kreises zu bringen. Es möge die Einheit der Elektrizität durch die Zelle gehen und bestimmte Änderungen darin hervorbringen. Wir können dann annehmen, dass die Zelle in ihren Anfangszustand durch irgend einen umkehrbaren chemischen Vorgang gebracht wird, welcher einen bestimmten (positiven oder negativen) Aufwand von Arbeit und Wärme, dagegen keinen elektrischen Strom und keinerlei dauernde Veränderungen in anderen Körpern bedingt, ausgenommen die Abgabe der erwähnten Arbeit und Wärme.

Nun verlangt der erste Hauptsatz, dass die algebraische Summe aller Arbeit und Wärme (gemessen in äquivalenten Einheiten), welche von äusseren Körpern während des Stromdurchganges und der darauf folgenden Vorgänge, durch welche die Zelle in ihren früheren Zustand zurückgeführt wird, Null sein muss.

Sei $W$ die Arbeit und $Q$ die Wärme, welche von äusseren Körpern während des Durchganges der Elektrizität geliefert werden, und $[W]$, $[Q]$ die Arbeit und Wärme bei den folgenden Vorgängen, so ist

$$W + Q + [W] + [Q] = o \tag{1}$$

und

$$\frac{Q}{t'} + \int \frac{dQ}{t} = o, \tag{2}$$

wo $t$ unter dem Integralzeichen die Temperatur bezeichnet, bei welcher

[1]) Aus dem III. Report, S. 5. Deutsch von W. O.

das Wärmeelement $d[Q]$ geliefert wird, während $t'$, die Temperatur der Zelle, als konstant angesehen werden kann.

Nun enthält die Arbeit $W$ zunächst die, welche zur Überführung der Elektrizitätseinheit von der Kathode mit dem Potential $v''$ zu der Anode mit dem Potential $v'$ gebraucht wird. (Diese Potentiale müssen an Metallmassen von derselben Art gemessen werden, welche an den Elektroden befestigt sind.) Wenn irgend eine Volumänderung stattfindet, so wird ein Teil der Arbeit durch die Atmosphäre oder einen anderen Körper, welcher die Zelle einschliesst, gethan werden. Dieser Teil soll $W_p$ bezeichnet werden. In einzelnen Fällen kann es nötig werden, einen Ausdruck mit Beziehung auf die Schwere hinzuzufügen, doch da solche Betrachtungen etwas ausserhalb der eigentlichen Natur der vorliegenden Aufgabe liegen, so lassen wir sie bei Seite. Wir haben demnach

$$W = v' - v'' + W_p \tag{3}$$

und durch Verbindung der Gleichungen

$$v'' - v' = W_p + [W] + [Q] - t' \int \frac{d[Q]}{t}. \tag{4}$$

Es ist zu bemerken, dass dieser Ausdruck die elektromotorische Kraft der Zelle in Grössen giebt, welche ohne Zusammenstellung der Zelle beobachtet werden können.

Nun bezeichnet $[W] + [Q]$ die Zunahme der inneren Energie der Stoffe in der Zelle während der durch die Klammern angedeuteten Vorgänge und $\int \frac{d[Q]}{t}$ bezeichnet die Änderung der Entropie während derselben Vorgänge. Die gleichen Ausdrücke mit entgegengesetztem Zeichen werden daher die Zunahme der Energie und Entropie während des Stromdurchganges bezeichnen. Wir können somit schreiben

$$v'' - v' = -\Delta\varepsilon + t'\Delta\eta + W_p, \tag{5}$$

wo $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\eta$ die Zunahme der Energie und Entropie der Zelle während des Durchganges der Elektrizitätseinheit bezeichnen. Diese Gleichung ist identisch in der Bedeutung und auch nahezu in der Form mit der Gleichung (694) in meiner Abhandlung,[1]) nur dass die letztere noch ein Glied in Beziehung auf die Schwere enthält.

Die Sache ist auf diese Weise auf ein Problem der Energie und Entropie des Sauerstoffs und Wasserstoffs bei der Temperatur und dem Druck, bei welchen sie in der elektrolytischen Zelle entwickelt werden, und ebenso die Energie und Entropie des angesäuerten Wassers, aus wel-

[1]) Trans. Conn. Acad. 3, 509. 1878.

chem sie entstehen (letztere streng genommen als Funktion des Gehaltes der Säure), so könnten wir die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Zelle ermitteln. Diese wäre ein Grenzwert, unter welchen die in einer Zelle zur Elektrolyse wirklich erforderliche elektromotorische Kraft nicht fallen könnte, und welche die elektromotorische Kraft einer derartigen Zelle, wenn sie (wie in Groves Gasbatterie) einen Strom giebt, nicht erreichen könnte.

Kehren wir zur Gleichung (4) zurück, so können wir bemerken, dass wenn $t'$ unter dem Integralzeichen einen konstanten Wert, etwa $t''$, besitzt, die Gleichung sich reduziert auf

$$v'' - v' = \frac{t'' - t'}{t''} [Q] + [W] + W_p. \tag{6}$$

Dies würde der Fall sein, wenn wir annähmen, dass bei der Temperatur $t''$ die chemischen Vorgänge, auf welche die Klammern sich beziehen, in umkehrbarer Weise stattfinden, und dass die Wärme, welche erforderlich ist, um die Stoffe von der Temperatur der Zelle $t'$ auf $t''$, und die, welche erhalten wird, wenn dieselben wieder auf $t'$ gebracht werden, als entgegengesetzt gleich gross vernachlässigt werden können. Dies ist der Gesichtspunkt meines früheren Briefes. Ich weiss nicht, ob es nötig ist, die Frage zu erörtern, ob irgend ein derartiger Fall in Wirklichkeit stattfindet. Mir scheint, dass wir mit der Annahme eines solchen Falles die Freiheit nicht überschreiten, welche bei theoretischen Diskussionen üblich ist. Sollte dies indessen zweifelhaft sein, so muss doch, wie ich bemerken möchte, Gleichung (6) auf alle Fälle gültig sein, wenn wir der Temperatur $t''$ eine etwas andere Bedeutung geben, d. h. wenn wir sie so bestimmen, dass

$$\frac{[Q]}{t''} = \int \frac{d[Q]}{t}. \tag{7}$$

Die auf diese Weise definierte Temperatur $t''$ hat eine wichtige physikalische Bedeutung. Denn mit Hilfe einer vollkommenen thermodynamischen Maschine kann man den Eintritt einer Wärmemenge $[Q]$ bei der konstanten Temperatur $t''$ ersetzen durch eine Zuführung, die über die veränderlichen Temperaturen $t$ in der durch das Integral bezeichneten Weise verteilt ist und umgekehrt. Wir können daher, während die erforderlichen experimentellen Vorgänge sehr kompliziert sein mögen, ein theoretisches Ergebnis erlangen, das sehr einfach angesetzt und diskutiert werden kann. Denn wir sehen nun, dass nach dem Stromdurchgang wir (theoretisch) die Zelle zu ihrem ursprünglichen Zustande zurückbringen können, einfach durch die Anwendung der Wärmemenge $[Q]$, die bei der

Temperatur $t''$ geliefert wird, und etwa der durch $[W]$ bezeichneten Arbeit, und die elektromotorische Kraft der Zelle durch diese Grössen in der durch Gleichung (6) bezeichneten Weise bestimmt werden kann, die weiterhin unter Umständen eine fernere Vereinfachung durch das Verschwinden von $[W]$ und $W_p$ erfährt.

Verursacht der Strom eine Abscheidung von Radikalen, welche sich hernach unter Wärmeentwickelung vereinigen, so ist $[Q]$ in diesem Falle negativ und $t''$ stellt die höchste Temperatur dar, bei welcher diese Wärme erhalten werden kann. Ich meine nicht die Temperatur, bei welcher irgend ein Teil der Wärme erhalten werden kann — das wäre ganz unbestimmt — sondern die höchste Temperatur, bei welcher die gesamte Wärme erhalten werden kann. Ich will hinzufügen, dass, wenn die Wirkung der Vereinigung der Radikale zum Teil als Arbeit $-[W]$ und zum Teil als Wärme $-[Q]$ erhalten wird, wir das Verhältnis von Arbeit und Wärme ändern können; dann wird $t''$ proportional der Wärme $[Q]$ sich ändern. Wird aber die Wirkung vollständig in Wärme erhalten, so hat $t''$ einen völlig bestimmten Wert.

Es ist leicht zu zeigen, dass diese Ergebnisse mit Helmholtz' Differentialgleichung in völliger Übereinstimmung stehen. Wir haben nur den für die elektromotorische Kraft gefundenen Wert zu differenzieren. Es wird bequem sein, $E$ für die elektromotorische Kraft $v''-v'$, und für die Differenzen $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\eta$ die vollständigeren Formen $\varepsilon''-\varepsilon'$ und $\eta''-\eta'$ zu schreiben, wo die einfachen und doppelten Accente die Werte vor und nach dem Stromdurchgange bezeichnen. Auch können wir $W_p=p(v'-v'')$ setzen, wo $p$ der (gleichförmig vorausgesetzte) Druck ist, welchen die Zelle erfährt, und $v'-v''$ die Volumzunahme durch den Stromdurchgang. Lassen wir ausserdem den Accent am $t$, welcher nicht länger nötig ist, fort, so erhält die Gleichung die Form

$$E=\varepsilon''-\varepsilon'-t(\eta''-\eta')+p(v''-v'). \qquad (8)$$

Soll die Temperatur veränderlich und der Druck konstant sein, so haben wir

$$dE=d\varepsilon''-d\varepsilon'-t\,d\eta'+t\,d\eta''-(\eta''-\eta')\,dt+p\,dv''-p\,dv'. \qquad (9)$$

Nun ist die Energiezunahme $d\varepsilon'$ gleich der Wärme, welche zur Temperaturerhöhung der Zelle um $dt$ erforderlich ist, vermindert um die von der Zelle gethane Ausdehnungsarbeit. Da $d\eta'$ die zugeführte Wärme, dividiert durch die Temperatur darstellt, so ist $t\,d\eta'$ die zugeführte Wärme; die Arbeit ist offenbar $p\,dv'$. Daraus folgt

$$d\varepsilon'=t\,d\eta'-p\,dv'$$

und in gleicher Weise

$$d\varepsilon'' = t\,d\eta'' - p\,dv''.$$

Setzen wir die Werte ein, so wird

$$dE = (\eta' - \eta'')\,dt. \tag{10}$$

Wir haben schon gesehen, dass $\eta' - \eta''$ das Integral $\int \frac{d[Q]}{t}$ der Gleichung (2) und (4) darstellt, welches nach (2) gleich der entwickelten umkehrbaren Wärme $-Q$, dividiert durch die Temperatur der Zelle ist, die wir jetzt $t$ nennen. Die Einführung dieser Werte giebt

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{Q}{t}, \tag{11}$$

welches Helmholtz' Gleichung ist.

Diese Ergebnisse des zweiten Hauptsatzes sind übrigens nicht auf wirkliche Zellen anzuwenden, ausser sofern sie sich der Bedingung der Umkehrbarkeit nähern. Sie geben indessen in vielen Fällen Grenzwerte, zwischen denen die wirklichen Werte liegen müssen. Setzen wir also in (2), (4), (5) und (6) $\leqq$ statt $=$, und $\geqq$ statt $=$ in (8), so werden die Formeln ohne die Bedingung der Umkehrbarkeit ihre Geltung behalten. Indessen können wir durch Differentiation einer Ungleichung nichts erlangen, und es ist a priori nicht offenbar, welche Seite von (10) grösser ist, wenn die Bedingung der Umkehrbarkeit nicht erfüllt ist. Der Ausdruck $\frac{Q}{t}$ in (11) ist sicherlich nicht grösser als $\eta'' - \eta'$, für welchen er eingeführt wurde. Doch dies entscheidet nicht, welche Seite von (11) im Falle der Nichtumkehrbarkeit grösser ist. Das Gleiche gilt für den Beweis von Helmholtz (Sitzungsber. Berl. Akad. 1882, S. 24), welcher völlig verschieden von dem hier gegebenen ist, aber auch keine Auskunft für den Fall giebt, dass die Bedingung der Umkehrbarkeit nicht erfüllt ist.

---

# Über das Aluminiummethyl.

Von

**Friedrich Quincke.**

Die Dampfdichte der Alkylverbindungen des Aluminiums haben im letzten Jahre Louïse und Roux zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht und dabei nach dem von V. Meyer angegebenen Gasverdrängungsverfahren in einer Atmosphäre reinen Stickstoffs gearbeitet. Für das bei 195° bis 200° siedende Aluminiumäthyl[1]) haben sie bei 235° auf die Molekularformel $Al_2(C_2H_5)_6$ stimmende Werte, bei höherer Temperatur immer weiter gehende Zersetzung gefunden. Mit Aluminiummethyl,[2]) dessen Siedepunkt sie gegen 140° angeben, erhielten sie bei 182° im Anilindampf in zwei Versuchen die Dichten 5·08 und 5·15, entsprechend der Formel $Al_2(CH_3)_6$, während im Dampfe des Naphthalins, Diphenylamins, Quecksilbers und Schwefels immer kleinere, bis auf 1·7 herabgehende Zahlen sich ergaben. Die Depression des Erstarrungspunktes einer Äthylenbromidlösung,[3]) in der Aluminiumäthyl, -propyl und -isoamyl gelöst wurden, schien ihnen dieselbe doppelte Molekularformel anzudeuten.

Diese Versuche stimmen mit den älteren Beobachtungen von Buckton und Odling[4]) nicht überein, welche, nach der Gay-Lussacschen Methode arbeitend, für Aluminiumäthyl eine der Formel $Al(C_2H_5)_3$ sich nähernde Dampfdichte erhielten, für die Methylverbindung in 8 Versuchen, die bei der Siedetemperatur des Körpers, bei 160° und bei 220 und 240° angestellt wurden, von 4·4 bis 2·8 sinkende, also zwischen den beiden berechneten stehende Werte fanden.

Zu gleicher Zeit, wie Louïse und Roux, hatte Herr Grünewald nach einer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichten Notiz[5]) auf Herrn Geheimrat V. Meyers Anregung Versuche

---

[1]) Roux und Louïse, Compt. rend. **106**, 73. 1888. [2]) Louïse und Roux, Compt. rend. **106**, 602. 1888. [3]) Louïse und Roux, Compt. rend. **107**, 600. 1888. Vgl. Referat und Kritik von Herrn Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 46. 1889. [4]) Buckton und Odling, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 109. 1865/6. [5]) V. Meyer und Grünewald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 701. 1888.

über die Dampfdichte des Aluminiummethyls begonnen, die die Beobachtungen von Louïse und Roux nicht zu bestätigen schienen. Da er durch Übernahme einer Stellung in der Technik an der Durchführung dieser Versuche verhindert wurde, habe ich auf Herrn Geheimrat V. Meyers Veranlassung und unter seiner gütigen Leitung, für welche ich meinen besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen nicht unterlassen will, dieselben übernommen.

Zur Darstellung des Aluminiummethyls in der von Buckton und Odling angegebenen Weise wurden Einschmelzröhren mit je 20 g Quecksilbermethyl beschickt und mit 1·8 g aufs feinste geschnittenem, sehr dünnem Aluminiumblech, der anderthalbfachen theoretischen Menge, wie sie nach der Gleichung

$$2Al + 3Hg(CH_3)_2 = 2Al(CH_3)_3 + 3Hg$$

sich berechnet. Nach 20-stündigem Erhitzen in der Wasserbadkanone auf 100° war, wenn die Röhre geöffnet wurde, jeder Geruch nach Quecksilbermethyl verschwunden; Einfüllen grösserer Mengen oder längeres Erhitzen schien durch nicht genügende Umsetzung oder durch Zersetzung des entstandenen Aluminiummethyls die Ausbeute zu verringern. Aus der Röhre wurde das Rohprodukt durch ein U-förmig gebogenes Rohr mittelst getrockneten, reinen Stickstoffs, der durch zweimaliges Überleiten von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer dargestellt und in einem grösseren Gasometer über Wasser aufgesammelt war, in einen Fraktionierkolben übergedrückt und aus diesem in kleine Glasröhren überdestilliert; Kolben und Röhren waren vorher ebenfalls sorgfältig mit Stickstoff gefüllt worden. Das Rohprodukt ging stets beinahe vollständig bei 127 bis 129° (unkorr.) über, entsprechend dem von Buckton und Odling bei 130° gefundenen Siedepunkte, nicht aber bei 140°, wie Louïse und Roux angeben. Nachdem es dann zum zweiten Male wie oben übergefüllt und destilliert war, betrug die Ausbeute etwa 40, in einem Falle 60 Prozent der theoretischen, da das Verbrennen eines Teiles bei aller Vorsicht nicht zu verhüten war.

Das Aluminiummethyl zeigte sich so als eine farblose, klare Flüssigkeit, die an der Luft äusserst leicht entzündlich ist und selbst in Kohlensäure und Stickstoff — bei Anwesenheit von Luftspuren — sich entzünden kann; bei niedriger Temperatur, schon vor 0°, erstarrte sie zu treppenförmig vertieften Krystallen, die besonders, wenn der Rest der Flüssigkeit vor völligem Erstarren abgegossen wird, schön prismatischen und pyramidalen Habitus zeigen. In gut verschlossenen Gefässen hält sich die reine Substanz mehrere Wochen, während die unreineren Anteile des Vor- und Nachlaufs

schon nach wenigen Tagen unter gallertartigen Ausscheidungen sich zersetzen. Die Bestimmung des Aluminiumgehaltes der Verbindung durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure machte anfangs grosse Schwierigkeit; denn bei zu plötzlicher Einwirkung — bei Zerschmettern des Gefässchens mit Aluminiummethyl in zugeschmolzener Röhre — trat stets Explosion, bei langsamer — durch Eindringen der Salzsäure mittelst Kapillaren in das Aluminiummethyl oder durch Einleiten dieses mittelst Verdampfung in die Salzsäure — stets Verstopfung des Zuleitungsrohres durch Aluminiumhydroxyd ein. Dagegen gelang die Analyse leicht in Chloroformlösung, über der in einem hohen, verschliessbaren Cylinder eine Salzsäureschicht lag. Die dünnwandige, mit der Verbindung, wie unten bei den Dampfdichten beschrieben wird, gefüllte Glaskugel ward mit einem Glasstab unter dem Chloroform zerdrückt, so dass die Zersetzung an der Berührungsschicht allmählich unter mässiger Gasentwicklung vor sich ging und dann durch Schütteln der Mischung vollendet werden konnte. Die Flüssigkeit wurde in einer Platinschale in kleinen Portionen vorsichtig, zuletzt unter Zusatz konzentrierter Salzsäure, eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit gefällt.

0·1383 g Substanz ergaben so 0·0974 g $Al_2O_3$.

| | Ber. für $Al(CH_3)_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| *Al* | 37·58 | 37·36 %. |

Um eine bequeme Einfüllung in die zur Dampfdichtebestimmung nötigen Gefässchen zu ermöglichen, verschloss Herr Grünewald das Präparatenröhrchen, in dem sich das Aluminiummethyl befand, mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, in welchem ein Glasstab steckte. Nahm man den letzteren heraus, so konnte unter Vermeidung des Luftzutritts die Kapillare eines Glasgefässchens eingeführt werden, das mit dem Glasrohr, aus dem es gefertigt war, noch durch eine zweite, kürzere Kapillare zusammenhing. Das Glasrohr mit dem anhängenden Gefässchen war gewogen und mit Wasserstoff gefüllt; mittelst eines über die Röhre gezogenen Schlauches konnte man das Aluminiummethyl in das Gefässchen aufsaugen. Beide Kapillaren wurden dann rasch vor der Flamme abgezogen und die drei Teile nun wieder gewogen, nachdem in der längeren der Kapillaren gebliebenes Aluminiummethyl durch Erwärmen ausgetrieben war.

Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach dem von V. Meyer[1]) angegebenen Verfahren. Der Apparat hatte die von V. Meyer und Grünewald,[2]) sowie Biltz[3]) beschriebene Form einer Birne von 30 cm Länge

[1]) V. und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2253. 1878.

[2]) V. Meyer und Grünewald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 688. 1888.

[3]) Biltz, Diese Zeitschr. **2**, 922. 1888.

und 3 cm Durchmesser mit 38 cm langem Ansatzrohr, in die unten ein Gaszuleitungsrohr mündet; oberhalb des Gasentbindungsrohres war die von Biltz[1]) angegebene Fallvorrichtung angebracht, bestehend aus einem angesetzten Glasrohr, in welchem ein durch Kautschukschlauch luftdicht mit ihm verbundener Glasstab verschoben wird.

Entgegen den Angaben von Louïse und Roux hatte Herr Grünewald beim Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre trotz mannigfacher Veränderung der Gasentwickelungs- wie der Auffangapparate keinen befriedigenden Verlauf der Vergasung erhalten und dann in der That auch in dem sorgfältigst dargestellten Stickstoff noch Spuren von Sauerstoff, die auf keine Weise zu entfernen waren, nachweisen können. Da auch im Kohlensäurestrom nicht bessere Resultate sich erzielen liessen, wurde endlich — und mit bestem Erfolge — versucht, den ganzen Apparat mit Wasserstoff zu füllen, der aus reinem Zink und reiner, mit dem fünffachen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure, der wenige Tropfen Platinchlorid zugesetzt waren, in einem Kippschen Apparat entwickelt ward. Vor dem Eintreten in die Birne hatte der Wasserstoff zum völligen Trocknen zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein hohes, Asbest mit Phosphorsäureanhydrid enthaltendes U-Rohr zu passieren.

Herr Grünewald hatte durch eine Reihe von Versuchen, die bei einer Temperatur von 147° begannen und bis zu einer solchen von 340° sich erstreckten, ein allmähliches Sinken der Dampfdichte bis zum Werte 2·847 festgestellt. Es handelte sich also nun darum, zu konstatieren, ob mit dem Gasverdrängungsverfahren bei der niedrigsten, nur wenige Grade über dem Siedepunkte gelegenen Temperatur, bei welcher für das vergaste Aluminiummethyl ein normaler Gaszustand angenommen werden kann, der Formel $Al_2(CH_3)_6$ entsprechende Dampfdichten sich ergäben.

Ich habe daher meine sämtlichen Versuche nur 10° über dem Siedepunkte, bei 140°, angestellt. Die Erhitzung des Apparates geschah anfangs in einem hohen, durch fortwährendes Rühren auf gleicher Temperatur erhaltenen Ölbade, das die Birne völlig umgab, später, um ganz konstante Temperatur zu haben, im Dampfe des bei 140° siedenden Xylols, welches in V. Meyers[2]) eisernem Rinnentiegel gekocht, in der bekannten Weise mit seinem Dampf den die Birne umgebenden Glascylinder erfüllt; der Glasmantel war auf den gekerbten Rand des Gefässes aufgesetzt und mit in die Kerbung gegossenem Quecksilber dicht angeschlossen.

[1]) V. Meyer und Biltz, Diese Zeitschr. 2, 189. 1888.
[2]) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1861. 1886.

War der Apparat völlig mit Wasserstoff gefüllt, so wurde das Xylol zum Kochen erhitzt, hierauf, ehe die Dämpfe den Cylinder ganz erfüllten, das Gefässchen mit der Substanz, dessen Kapillare abgebrochen war, in den mit Wasserstoff gefüllten Warteraum gebracht und nach kurzer Pause, während welcher Wasserstoff noch durch den Apparat strömte, die Gaszuleitung mittelst Quetschhahns abgeschlossen. Sowie die Innentemperatur konstant war, stülpte man in der Gaswanne das mit Wasser gefüllte Eudiometer über das Gasentbindungsrohr, liess das Gefässchen hinunterfallen und erreichte so eine völlig regelmässige, nach 1 bis 2 Minuten vollendete Gasentwickelung.

Die Resultate einer Serie von 10 Versuchen giebt die folgende Tabelle. Die zweite Kolumne giebt die Substanzmengen ($g$) der Grösse nach geordnet; Nr. 1, 4, 5 und 7 sind einer, die übrigen einer anderen Darstellungsportion entnommen. Die Gasvolumina ($V$) der dritten Spalte wurden an der Eudiometerröhre abgelesen, nachdem diese, in einen hohen, mit Wasser gefüllten Standcylinder getaucht, die Temperatur ($t$) des Wassers, welche die folgende Spalte giebt, angenommen hatte. Die Barometerstände ($B$) der fünften Kolumne sind nach der Bunsenschen Korrektion auf 0° reduziert. Zur Berechnung der Dampfdichte ($d$) endlich diente die Formel [1])

$$d = \frac{g(1+\alpha t)}{(B-w)V} \cdot \frac{760}{0{\cdot}0012934},$$

wo $w$ die Tension des Wasserdampfes für die betreffende Temperatur ist.

| Nr. | Substanzmenge | Verdrängtes Gasvolumen | Temperatur | Barometerstand | Gefundene Dampfdichte Luft = 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| | g | ccm | ° | mm | |
| 1 | 0·0244 | 4·90 | 7·8 | 761·2 | 3·932 |
| 2 | 284 | 6·20 | 11·6 | 741·7 | 3·836 |
| 3 | 312 | 7·03 | 11·6 | 741·7 | 3·717 |
| 4 | 444 | 9·50 | 10·1 | 754·4 | 3·822 |
| 5 | 495 | 10·07 | 7·8 | 761·2 | 3·983 |
| 6 | 514 | 11·41 | 11·7 | 746·5 | 3·749 |
| 7 | 530 | 11·06 | 10·1 | 754·4 | 3·919 |
| 8 | 553 | 12·02 | 10·3 | 752·0 | 3·781 |
| (9 | 771 | 14·40 | 11·7 | 746·5) | (4·455) |
| 10 | 814 | 16·52 | 10·3 | 752·0 | 4·050 |

Die Dampfdichten ergeben eine bei der grossen Zersetzlichkeit des Körpers sehr befriedigende Übereinstimmung, nur der vorletzte Versuch

[1]) V. und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2256. 1878.

weicht etwas ab, doch dürfte dieser eine, vielleicht nicht normal verlaufene gegenüber den 9 übrigen nicht in Betracht kommen. Zu diesen übereinstimmenden Resultaten gelangte ich aber erst nach einer grösseren Anzahl vergeblicher Versuche; denn die Entzündlichkeit des Körpers ist so gross, dass selbst Vorversuche mit Zinkäthyl, die ich anstellte, nicht die nötige Übung, um mit ihm zu arbeiten, geben.

Das Mittel aus den Versuchen obiger Tabelle ergiebt den Wert 3·924. Nach den Atomgewichtsberechnungen von Loth. Meyer und K. Seubert, sowie der Regnaultschen[1]) Bestimmung des spezifischen Gewichts des Wasserstoffs zu 14·435 berechnet sich die Dampfdichte für $Al_2(CH_3)_6$ zu 4·983, für $Al(CH_3)_3$ zu 2·491. Der Mittelwert obiger Beobachtungen ist also für die theoretische Dichte der einen Moleküle um 1·059 zu klein, für die der anderen um 1·433 zu gross.

Diese Versuche nach dem Gasverdrängungsverfahren geben also keine Bestätigung der Resultate von Louïse und Roux; sie sprechen vielmehr in entschiedener Weise gegen jede Existenz von Gasmolekülen der Form $Al_2(CH_3)_6$. Denn da bereits 10° oberhalb des Siedepunktes die Dichte um 20% kleiner ist, als der Formel $Al_2(CH_3)_6$ entspricht, so bestehen unzweifelhaft unter den obwaltenden Bedingungen Moleküle von dieser Grösse nicht. Demnach kann die Formel des Aluminiummethyls nur durch

$$Al \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

ausgedrückt werden.

Versuche bei höherer Temperatur habe ich nicht angestellt. Sie erscheinen zwecklos, weil die Dichte bei gesteigerter Temperatur, ohne stationär zu werden, immer kleiner wird, da alsbald, sowie der Wert $Al(CH_3)_3$ erreicht ist, weitere Zersetzung unter Abscheidung von Aluminium und Entwickelung permanenter Gase eintritt.

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Acad. 21, 158. 1847.

Göttingen, Universitätslaboratorium. 13. Februar 1889.

# Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.

Von

**W. Ostwald.**[1])

1. Seit ich vor drei Jahren eine Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht habe,[2]) ist das damals noch unerledigt gebliebene Problem, die Affinitätsgrösse der Säuren in allgemeingültiger Weise nach Zahl und Mass auszudrücken, im wesentlichen gelöst worden. Es hat sich auf Grund der in hohem Grade zweckmässigen und ausgiebigen Hypothesen von Arrhenius und van't Hoff der Einfluss wechselnder Verdünnung auf die Leitfähigkeit und somit auf die Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte überhaupt und insbesondere der Säuren qualitativ und quantitativ in völlig zureichender Weise darstellen lassen,[3]) dergestalt, dass in der fraglichen Gleichung nur eine von der Natur der Säure abhängige Konstante auftritt. Diese Konstante genügt also, um den Stoff durch alle Verdünnungen in Bezug auf seine Affinitätseigenschaften zu kennzeichnen. Sie gewährt aber auch die Möglichkeit, einen von Willkür freien Vergleich der Masszahlen dieser Affinitätseigenschaften durchzuführen, und ich beabsichtige in der gegenwärtigen Abhandlung zu zeigen, dass diese wahren Affinitätskonstanten in einfachen und leicht erfassbaren Beziehungen zu der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren stehen; es ist bereits möglich, in vielen Fällen aus der bekannten Konstitution die Leitfähigkeit im voraus zu berechnen und umgekehrt aus der gemessenen Leitfähigkeit die Konstitution zu erschliessen. Die erhebliche theoretische wie praktische Tragweite, welche die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dadurch gewinnt, wird, wie ich hoffe, der beste Dank sein, den ich den vielen Freunden und Fachgenossen, die meine Arbeiten durch Überlassung zum Teil kostbarer Präparate gefördert haben, zu bieten vermag.

2. Die erwähnte, aus der Dissociationstheorie der Elektrolyte abge-

---

[1]) Aus den Abhandlungen der Königl. Sächs. Ges. der Wissensch., **15**, Nr. II.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 300. 1885.

[3]) Ostwald Diese Zeitschr. **2**, 270; van't Hoff, ib. **2**, 777. 1888.

leitete und an der Erfahrung in weitem Umfange bestätigte Gleichung lautet:

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} \cdot v = c, \tag{1}$$

wo $\mu_v$ die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung $v$ (in Litern auf ein Grammmolekulargewicht), $\mu_\infty$ den Grenzwert derselben bei unendlicher Verdünnung und $c$ eine Konstante bedeutet. Drückt man die molekulare Leitfähigkeit in Bruchteilen ihres Grenzwertes aus, setzt also $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, und führt gleichzeitig statt der Konstanten $c$ ihren halben Wert, $\gamma = \frac{2}{c}$, ein, so erlangt die Gleichung die Gestalt

$$\frac{1-m}{m^2} v = 2\gamma, \tag{2}$$

in welcher von der Natur der Säure nur noch die Konstante $\gamma$ abhängt, welche das von der Verdünnung unabhängige Mass für die Fähigkeit des Stoffes ist, die Elektrizität zu leiten und chemische Reaktionen auszuüben. Sie hat eine anschauliche Bedeutung, die man erkennt, wenn man $m = \frac{1}{2}$ setzt, d. h. den Elektrolyt als zur Hälfte dissociiert ansieht. Alsdann wird nämlich

$$\frac{1-\frac{1}{2}}{\frac{1}{4}} v = 2\gamma \text{ und } v = \gamma.$$

Es stellt also allgemein die Konstante $\gamma$ diejenige Verdünnung dar, bei welcher der fragliche Stoff gerade zur Hälfte dissociiert ist. Bei den starken Säuren hat die Konstante einen sehr kleinen Wert, während sie bei schwachen Säuren tausende von Litern betragen kann.

Während bei dieser Darstellung die physikalische Bedeutung der Konstanten sehr anschaulich wird, macht sich insofern eine gewisse Unbequemlichkeit geltend, als die Konstante für starke Säuren kleine, für schwache Säuren grosse Werte annimmt. Ich ziehe es deshalb vor, statt derselben ihren halben reciproken Wert $k = \frac{1}{2\gamma}$ zu benutzen, welche Zahl mit der Stärke der Säure zu- und abnimmt. Die Gleichung erlangt dann die Gestalt

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k, \tag{3}$$

in welcher ich sie weiterhin ausschliesslich anwenden werde. Die physikalische Bedeutung von $k$ ist nicht so anschaulich, wie die von $\gamma$; am ehesten kann man $2k$ als diejenige Konzentration bezeichnen, bei welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte dissociiert ist. Für die Erörterung der obenerwähnten Regelmässigkeiten ist diese Umänderung ohne Bedeutung,

da, wie gezeigt werden wird, sowohl $\gamma$ wie $k$ sich als Produkt von Faktoren darstellt, die von der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren abhängen.

3. Die Berechnung der Konstanten $k$ für die einzelnen Säuren setzt die Kenntnis des Grenzwertes $\mu_\infty$ der molekularen Leitfähigkeit voraus. Zwar lässt sich derselbe meist nicht experimentell bestimmen, wohl aber kann man ihn berechnen, wenn man die Wanderungsgeschwindigkeit des Säureradikals sowie des Wasserstoffs kennt. In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, wie beide sich sehr annähernd bestimmen lassen, und ich mache von den Ergebnissen jener Messungen und Rechnungen hier fortlaufend Gebrauch. Sollte sich späterhin erweisen, dass an den benutzten Konstanten kleine Änderungen (grosse sind ausgeschlossen) anzubringen sind, so wird sich darum das Gesamtbild der vorzuführenden Beziehungen in keiner Weise verschieben. Ich habe mich deshalb entschlossen, jene Feststellungen, welche zum Teil im Gange sind, nicht erst abzuwarten, sondern das umfangreiche, mir grossenteils bereits seit mehreren Jahren vorliegende Material mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln zu bearbeiten.

Für die nachstehenden Rechnungen gelten somit die Zahlen, die ich in meiner vorigen Abhandlung für die Wanderungsgeschwindigkeiten erhalten habe, $H = 320 \cdot 5$, $Cl = 73 \cdot 5$ u. s. w.

4. Für die Berechnungen der Konstanten $k$ lagen mir zunächst die Messungen an mehr als hundert Säuren vor, welche ich in meinen früheren Abhandlungen veröffentlicht habe, ferner etwa ebensoviele inzwischen ausgeführte, noch unveröffentlichte Messungen. Leider hatte sich schon früher[2]) ergeben, dass meine älteren, in Riga ausgeführten Bestimmungen unter dem Einflusse einer Fehlerquelle stehen, die, an sich nicht sehr erheblich, doch beständige einseitige Abweichungen der erhaltenen Zahlen von der Wahrheit zur Folge hatte. Es ist der spurweise Ammoniakgehalt des in Riga benutzten Wassers, von dem das Leipziger Wasser in hohem Masse frei ist. Ich habe deshalb, wenn mir entsprechende Präparate zugänglich waren, meine Messungen wiederholt. Allerdings war das nicht in allen Fällen ausführbar; ich werde in der Folge, wo ich die älteren Zahlen benutzen werde, dieselben mit einem Stern bezeichnen. Da der Fehler überall in dem gleichen Sinne liegt, indem er die Zahlen bei hohen Verdünnungen verkleinert, lässt sich leicht schätzungsweise eine Korrektion anbringen, welche die Werte brauchbar macht. Dies wird insbeson-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 840. 1888.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 280. 1888.

dere noch durch den Umstand bedingt, dass die Konstanten *k* für verschiedene Säuren ungemein verschiedene Werte haben, so dass selbst bei nur angenäherter Bestimmung dieser Zahlen sie für die einzelnen Stoffe charakteristisch bleiben.

5. Für die Beurteilung der Abweichungen, welche die einzelnen Werte *k* vom Mittel zeigen, ist zu beachten, dass die Versuchsfehler einen grossen und dazu wechselnden Einfluss auf die Konstante haben. Ein Fehler von einem Prozent in der Leitfähigkeit bedingt einen solchen von mindestens zwei, unter Umständen aber 10 und mehr Prozenten in der Konstanten; man wird also Abweichungen bis 5% als völlig zulässig ansehen müssen. In der That ist die Grösse *k* äusserst empfindlich für Fehler in den Leitfähigkeitswerten. Sie erweist sich dadurch als ein ganz vorzügliches Hilfsmittel, um die Reinheit der untersuchten Säuren zu kontrollieren. Denn bei der Untersuchung von Säuregemischen findet regelmässig eine mehr oder weniger schnelle Abnahme von *k* mit steigender Verdünnung statt; wo diese Erscheinung eintritt, ist sie somit ein untrüglicher Hinweis auf mangelnde Reinheit der Substanz. Ich bin vielfach bei der Untersuchung von Säuren, die ich als „chemisch rein" erhalten hatte, durch das Ergebnis der Berechnung von *k* veranlasst worden, die Stoffe zweckgemässen Reinigungsoperationen zu unterziehen, und habe stets den Erfolg gehabt, die früher mit der Verdünnung abnehmenden Werte von *k* konstant werden zu sehen. Derartiges kann selbst bei „analysenreinen" Stoffen geschehen; ist z. B. die Säure mit einer isomeren oder ähnlich zusammengesetzten anderen Säure von sehr abweichender Leitfähigkeit vermengt, so kann die Analyse nichts von dem entdecken, was sich durch den Gang der Zahlen der Leitfähigkeit sofort verrät. Nur in solchen Fällen, wo von seiten der platinierten Elektroden ein Einfluss auf die gelöste Substanz erfolgt, wie ich das schon früher bei der Ameisensäure beobachtet habe, lässt sich eine stetige Verkleinerung der Konstanten nicht völlig vermeiden, wenn man sie auch durch schnelles Arbeiten einigermassen einschränken kann.[1])

6. In den nachstehenden Tabellen stehen unter $v$ die Verdünnung in Litern, unter $\mu$ die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten bei 25°, bezogen auf Quecksilbereinheiten. Die mitgeteilten Werte sind meist wie früher Mittel aus je zwei Bestimmungen; um Raum zu sparen, unterlasse ich die Mitteilung der Einzelmessungen. Denn über den Grad der erlangten Übereinstimmung geben die vielen Hunderte von Doppelbestimmungen, die in meinen früheren Arbeiten mitgeteilt sind, genügende Auskunft. Die

---

[1]) Vgl. van't Hoff und Reicher, Diese Zeitschr. 2, 781. 1888.

folgende Spalte enthält unter $m$ den Wert der relativen molekularen Leitfähigkeit; der Wert von $\mu_\infty$, auf welchen derselbe bezogen ist, findet sich in der Überschrift der Tabelle angegeben. Um unnütze Nullen zu vermeiden, ist $m$ mit 100 multipliziert; die Zahlen bedeuten also Prozente der molekularen Leitfähigkeit und somit auch den Grad der elektrolytischen Dissociation in Prozenten. Die vierte Spalte enthält die nach der Formel $\frac{m^2}{v(1-m)} = k$ berechnete Dissociationskonstante $k$, welche wiederum mit 100 multipliziert ist und zum Schluss ist der wahrscheinlichste Wert von $100\,k = K$ angegeben.

7. Die Fettsäuren. Für die Säuren der Formel $C^n H^{2n} O^2$ erhielt ich folgende Werte:

Tab. 1. Ameisensäure, *HCOOH*.

$\mu_\infty = 376.$

| $v$ | $\mu$ | $100m$ | $100k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 15·22 | 4·05 | 0·0214 |
| 16 | 21·19 | 6·63 | 0·0210 |
| 32 | 29·31 | 7·79 | 0·0206 |
| 64 | 40·50 | 10·78 | 0·0203 |
| 128 | 55·54 | 14·76 | 0·0200 |
| 256 | 75·66 | 20·12 | 0·0198 |
| 512 | 102·1 | 27·10 | 0·0197 |
| 1024 | 134·7 | 35·80 | 0·0195 |

$K = 0{\cdot}0214$

Die Konstante $k$ nimmt um etwa $10^0/_0$ ab, was, wie erwähnt, auf die Zerstörung der Ameisensäure durch den Einfluss der platinierten Elektroden zurückzuführen ist. Der grösste Wert, 0·0214, ist daher der wahrscheinlichste.

Tab. 2. Essigsäure, *CH³.COOH*.

$\mu_\infty = 364.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 4·34 | 1·193 | 0·00180 |
| 16 | 6·10 | 1·673 | 0·00179 |
| 32 | 8·65 | 2·380 | 0·00182 |
| 64 | 12·09 | 3·33 | 0·00179 |
| 128 | 16·99 | 4·68 | 0·00179 |
| 256 | 23·82 | 6·56 | 0·00180 |
| 512 | 32·20 | 9·14 | 0·00180 |
| 1024 | 46·00 | 12·66 | 0·00177 |

$K = 0{\cdot}00180$

Die Essigsäure, welche im Gegensatz zur Ameisensäure eine sehr beständige Verbindung ist, zeigt ein vollkommenes Gleichbleiben der Konstanten. Der Wert derselben ist rund zwölfmal kleiner, als der der Ameisensäure.

Tab. 3. Propionsäure, $C^2H^5.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 3·65 | 1·016 | 0·00130 |
| 16 | 5·21 | 1·452 | 0·00134 |
| 32 | 7·36 | 2·050 | 0·00134 |
| 64 | 10·39 | 2·895 | 0·00135 |
| 128 | 14·50 | 4·04 | 0·00133 |
| 256 | 20·38 | 5·68 | 0·00133 |
| 512 | 28·21 | 7·86 | 0·00131 |
| 1024 | 38·73 | 10·79 | 0·00128 |

$K = 0·00134$

Während beim Übergang der Ameisensäure in Essigsäure $K$ auf ein Zehntel abnahm, bewirkt das am zweiten Kohlenstoffatom eintretende Methyl nur mehr eine Verminderung auf zwei Drittel.

Tab. 4. Buttersäure, $C^3H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 3·800 | 1·068 | 0·00144 |
| 16 | 5·466 | 1·536 | 0·00150 |
| 32 | 7·704 | 2·165 | 0·00149 |
| 64 | 10·86 | 3·053 | 0·00150 |
| 128 | 15·27 | 4·292 | 0·00150 |
| 256 | 21·33 | 5·988 | 0·00149 |
| 512 | 29·52 | 8·300 | 0·00147 |
| 1024 | 40·62 | 11·41 | 0·00144 |

$K = 0·00149$

Tab. 5. Isobuttersäure, $(CH^3)^2CH.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 5·31 | 1·492 | 0·00141 |
| 32 | 7·51 | 2·114 | 0·00143 |
| 64 | 10·68 | 3·002 | 0·00145 |
| 128 | 14·90 | 4·197 | 0·00144 |
| 256 | 20·85 | 5·880 | 0·00143 |
| 512 | 28·92 | 8·165 | 0·00142 |
| 1024 | 39·97 | 11·25 | 0·00140 |

$K = 0·00144$

Tab. 6.[1] Valeriansäure, $C^4H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 7·94 | 2·243 | 0·00161 |
| 64 | 11·2 | 3·17 | 0·00162 |
| 128 | 15·7 | 4·44 | 0·00161 |
| 256 | 21·9 | 6·19 | 0·00159 |

[1]) Alte Messungen.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 30·4 | 8·59 | 0·00158 |
| 1024 | 41·9 | 11·83 | 0·00155 |

$K = 0·00161$

Tab. 7. Capronsäure, $C^5H^{11}.COOH$.

$\mu_\infty = 352.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 7·45 | 2·12 | 0·00144 |
| 64 | 10·60 | 3·00 | 0·00145 |
| 128 | 14·89 | 4·21 | 0·00144 |
| 256 | 20·94 | 5·93 | 0·00146 |
| 512 | 29·00 | 8·21 | 0·00143 |
| 1024 | 40·31 | 11·45 | 0·00145 |

$K = 0·00145$

Die Werte für die drei ersten Glieder der Fettsäurereihe nehmen ab; die anderen bewegen sich ohne erkennbare Regelmässigkeit innerhalb enger Grenzen auf und ab. Insbesondere erscheint auffällig, dass Buttersäure etwas stärker ist, als Propionsäure. Ein Irrtum ist hier ausgeschlossen, da meine neueren Messungen an neuen Präparaten Abweichungen in dem gleichen Sinne ergeben haben, wie frühere Versuche. Die Mittel der Konstanten sind

| | |
|---|---|
| Ameisensäure | 0·0214 |
| Essigsäure | 0·00180 |
| Propionsäure | 0·00134 |
| Buttersäure | 0·00149 |
| Isobuttersäure | 0·00144 |
| Valeriansäure | 0·00161 |
| Capronsäure | 0·00145 |

8. Halogenderivate der Essigsäure. Die schon früher untersuchten drei Chloressigsäuren habe ich wieder gemessen, die Ergebnisse sind:

Tab. 8. Monochloressigsäure, $CH^2Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 362.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 53·1 | 14·56 | 0·155 |
| 32 | 72·4 | 19·94 | 0·155 |
| 64 | 96·8 | 26·67 | 0·152 |
| 128 | 127·7 | 35·2 | 0·150 |
| 256 | 164·0 | 45·2 | 0·146 |
| 512 | 205·8 | 56·8 | 0·146 |
| 1024 | 249·2 | 68·7 | 0·147 |

$K = 0·155$

Auch die Monochloressigsäure wird durch die platinierten Elektroden allmählich verändert, so dass die Konstante etwas abnimmt. Dass mit blanken Elektroden eine völlige Übereinstimmung erreicht werden kann,

haben van't Hoff und Reicher[1]) gezeigt. Ich habe deshalb auf eine Wiederholung dieser Versuche verzichtet, und nehme 0·155 als den wahrscheinlichsten Wert der Konstanten an.

Beim Vergleich mit Essigsäure ($K = 0{\cdot}00180$) findet man eine Vergrösserung der Konstanten auf den 86fachen Wert, welche durch den Eintritt des Chlors für Wasserstoff bedingt ist.

Tab. 9. Dichloressigsäure, $CHCl^2.COOH$.

$\mu_\infty = 361$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 253·1 | 70·2 | 5·17 |
| 64 | 290·7 | 80·5 | 5·20 |
| 128 | 317·5 | 88·0 | 5·04 |
| 256 | 337·0 | 93·4 | 5·16 |
| 512 | 352·2 | 97·6 | — |
| 1024 | 360·1 | 99·7 | — |

$K = 5{\cdot}14$

Die beiden letzten Werte sind so nahe an der Grenze, dass sie nicht mehr zur Berechnung von $k$ herangezogen werden können; ein Fehler von 1% in der vorletzten Zahl würde die Konstante um mehr als die Hälfte ihres Wertes beeinflussen.

Der Eintritt des zweiten Chloratoms hat eine weitere sehr erhebliche Vergrösserung zur Folge gehabt; das Verhältnis zur Monochloressigsäure ist 33·2, das zur Essigsäure 2390 : 1. Die verhältnismässige Änderung, welche durch den Eintritt des zweiten Chloratoms bedingt wird, ist daher nicht ganz so gross, wie die durch das erste.

Tab. 10. Trichloressigsäure, $CCl^3.COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ |
|---|---|---|
| 32 | 323·0 | 90·1 |
| 64 | 332·8 | 93·0 |
| 128 | 341·0 | 95·3 |
| 256 | 348·4 | 97·0 |
| 512 | 353·7 | 98·8 |
| 1024 | 356·0 | 99·4 |

Trichloressigsäure ist ihrem Grenzwerte so nahe, dass eine Konstante aus den beobachteten Zahlen nicht mehr mit Sicherheit berechnet werden kann. Zu einer genügenden Annäherung gelangt man indessen auf folgendem Wege. Die Inversion des Rohrzuckers in halbnormaler Lösung ergab für Dichloressigsäure die Geschwindigkeitskonstante 5·83, für Tri-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 781. 1888.

chloressigsäure 16·47.[1]) Nun stehen, wie bekannt, die Reaktionsgeschwindigkeiten nahezu im Verhältnisse der relativen molekularen Leitfähigkeiten, es wird also bei $v = 2\,m_3 = \frac{16 \cdot 47}{5 \cdot 93}\,m_2 = 2 \cdot 78\,m_2$ sein, wo $m_2$ sich auf Di-, $m_3$ auf Trichloressigsäure bezieht. Andererseits gilt für erstere Säure die Formel $\frac{m^2}{1 - m} = 0 \cdot 000514\,v$, woraus für $v = 2\,m_2 = 0 \cdot 274$. Folglich ist $m_3 = 0 \cdot 761$ für $v = 2$ und daraus folgt die Konstante $\frac{(0 \cdot 761)^2}{2(1 - 0 \cdot 761)} = k$ zu $k = 1 \cdot 211$ oder in den gewöhnlichen Einheiten $K = 121$. Der Wert ist um das 23·5fache grösser, als der für Dichloressigsäure. Beim successiven Eintritt der drei Chloratome ist also der Einfluss jedes derselben nicht gleich, sondern es findet eine stetige Abnahme desselben statt. Doch bleiben die Verhältniszahlen 86, 33 und 24 von gleicher Grössenordnung. Bemerkenswert ist noch der enorme Unterschied der Konstanten für Essig- und Trichloressigsäure; sie sind 0·00180 und 121 und verhalten sich rund wie 1·5 : 1000000.

An die besprochenen Säuren schliesst sich die Monobromessigsäure.

Tab. 11. Monobromessigsäure, $CH^2Br\,COOH$.

$\mu_\infty = 322$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 68·7 | 18·95 | 0·138 |
| 64 | 92·3 | 25·5 | 0·136 |
| 128 | 122·3 | 33·7 | 0·134 |
| 256 | 158·0 | 43·6 | 0·132 |
| 512 | 199·2 | 55·0 | 0·131 |
| 1024 | 241·2 | 66·6 | 0·130 |

$K = 0 \cdot 138$

Die Leitfähigkeit kommt der der Monochloressigsäure, $K = 0 \cdot 155$, nahe, ist aber etwas geringer. Für die stetige Abnahme der Konstanten gilt die oben gemachte Bemerkung.

9. Cyan- und Schwefelderivate der Essigsäure. Bereits in meiner früheren Abhandlung habe ich auf die ungewöhnlich beträchtliche Verstärkung hingewiesen, welche das Cyan in der Essigsäure bewirkt. Neuere Messungen ergaben:

Tab. 12. Cyanessigsäure, $CH^2CN.COOH$.

$\mu_\infty = 362$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 78·8 | 21·7 | 0·376 |
| 32 | 105·3 | 29·1 | 0·373 |
| 64 | 139·1 | 38·4 | 0·374 |

[1]) Ostwald, J. f. pr. Ch. (2) **29**, 385. 1884.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 176·4 | 48·7 | 0·361 |
| 256 | 219·1 | 60·5 | 0·362 |
| 512 | 260·9 | 72·0 | 0·361 |
| 1024 | 297·3 | 82·1 | 0·368 |

$K = 0{\cdot}370$

Die Konstante ist 205mal grösser, als die der Essigsäure; die Wirkung ist somit fast dreimal stärker, als die, welche von Chlor ausgeübt wird.

Rhodanessigsäure stellte ich mir nach den Angaben von Claesson [1]) durch Einwirkung von Rhodankalium auf monochloressigsaures Natron dar. Das aus Alkohol umkrystallisierte Rhodanacetat wurde in Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit Äther überschichtet, mit einer zur völligen Zersetzung nicht genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und augenblicklich ausgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherlösung wurde alsbald mittelst eines kräftigen Luftstromes verdampft, wobei eine Umwandlung der Rhodanessigsäure in Carbaminthioglycolsäure durch die niedrige Temperatur wirksam vermieden werden konnte; der ätherfreie Rückstand endlich wurde in Wasser aufgenommen und alsbald zur Messung benutzt. Auf diese Weise konnten in verschiedenen Versuchen konstante Zahlen erlangt werden, während anfänglich der leichte Übergang in die viel schlechter leitende andere Säure kleinere und schwankende Zahlen bedingt hatte. Auch macht sich noch immer während der Messung selbst eine auf dieselbe Ursache zurückzuführende Abnahme der Konstanten geltend (s. w. u.).

Tab. 13. Rhodanessigsäure. $CH^2(SCN)COOH$.

$\mu_\infty = 362$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 91·4 | 25·25 | 0·267 |
| 64 | 122·0 | 33·71 | 0·268 |
| 128 | 156·6 | 43·3 | 0·258 |
| 256 | 197·4 | 54·5 | 0·255 |
| 512 | 239·0 | 66·0 | 0·250 |
| 1024 | 277·8 | 76·7 | 0·247 |

$K = 0{\cdot}265$

Sowohl Cyan wie Rhodan wirkt stärker als Chlor; die Konstanten der Chlor-, Rhodan- und Cyanessigsäure sind 0·155, 0·265 und 0·370. Besonders auffällig erscheint die geringere Wirkung des Rhodan dem Cyan gegenüber; der Eintritt des negativen Schwefelatoms wirkt schwächend. Eine Erklärung für diesen Umstand kann darin gesucht werden, dass in

[1]) Ber. **10**, 1347. 1877.

der Rhodanessigsäure das Cyan nicht mehr unmittelbar mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht und seine Wirkung daher nur in geschwächtem Masse geltend machen kann.

Die Rhodanessigsäure geht durch Wasseraufnahme sehr leicht in die Carbaminthioglycolsäure,[1] $CH^2(S.CO.NH^2)COOH$ über. Ich erhielt reichliche Mengen derselben durch Eindampfen der mit etwas Salzsäure versetzten Mutterlaugen von der Darstellung der Rhodanessigsäure und vielfaches Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol.

Tab. 14. Carbaminthioglycolsäure, $CH^2(S.CO.NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 360.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 15·59 | 4·34 | 0·0246 |
| 16 | 22·00 | 6·12 | 0·0250 |
| 32 | 30·49 | 8·48 | 0·0246 |
| 64 | 42·60 | 11·84 | 0·0249 |
| 128 | 58·36 | 16·29 | 0·0248 |
| 256 | 79·38 | 22·04 | 0·0243 |
| 512 | 106·0 | 29·55 | 0·0243 |
| 1024 | 136·8 | 38·10 | (0·0232) |

$K = 0{\cdot}0246$

Durch die Aufnahme der Elemente des Wassers ist die Rhodanessigsäure in eine weit schwächere Substanz übergegangen, was wohl wesentlich durch die Umwandlung des negativen Cyans in das basische, oder doch mindestens indifferente Carbamid bedingt ist. Immerhin wirkt das negative Schwefelatom aus grösserer Nähe acidifizierend auf das Carboxyl, dass die Säure noch eine vierzehnmal grössere Konstante besitzt, als ihre Muttersubstanz, die Essigsäure.

Um ein Bild von der Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher sich Rhodanessigsäure in Carbaminthioglycolsäure umwandelt, habe ich die Lösung, deren Leitfähigkeit Tab. 13 verzeichnen ist, nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder gemessen.

Tab. 13a. Rhodanessigsäure, ältere Lösung.

| | |
|---|---|
| 32 | 34·5 |
| 64 | 48·8 |
| 128 | 66·5 |
| 256 | 89·7 |
| 512 | 119·4 |
| 1024 | 155·0 |

Wie man aus dem Vergleich dieser Zahlen mit denen der beiden vor-

[1] Nencki, J. f. pr. Ch. (2) **16,** 11. 1877; Claesson, Ber. **10,** 1350. 1877.

stehenden Tabellen ersieht, schreitet die Umwandlung schon in verdünnter Lösung und bei Zimmertemperatur schnell vor; es haben sich hier mindestens 90 % Carbaminthioglycolsäure gebildet. Ich zweifle nicht, dass auch dieser Vorgang durch die Gegenwart fremder Säuren nach Massgabe ihrer Affinitätskoeffizienten beschleunigt werden wird.

Isomer mit der Rhodanessigsäure ist endlich die „Senfölessigsäure" von Volhard,[1]) welche ich durch Einwirkung von Salzsäure auf Sulfhydantoin gewann. Die Substanz mit dem kulinarischen Namen besitzt kaum saure Eigenschaften, denn sie erhöht das Leitvermögen des Wassers nur in geringem Grade. Ich beobachtete:

Tab. 15. **Senfölessigsäure**, $C^3H^3O^2SN$.

$\mu_\infty = 360.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 0·505 | 0·140 | 0·000024 |
| 16 | 0·734 | 0·204 | 0·000025 |
| 32 | 0·995 | 0·277 | 0·000023 |

$K = 0·000024$

Die Konstante ist noch fast achtzigmal kleiner, als die der Essigsäure. Der gefundene Wert kann natürlich nur annähernde Geltung haben, da die Leitfähigkeit des Lösungswassers, sowie minimale Verunreinigungen so kleine Werte in hohem Masse beeinflussen. Er zeigt indessen mit Sicherheit, dass der fragliche Stoff keine eigentliche Säure ist, und spricht daher durchaus zu gunsten der von Liebermann aufgestellten und von Hantzsch[2]) neuerdings eingehend begründeten Formel

$$\begin{array}{ccc} CO & - & NH \\ | & & | \\ CH^2 & & CO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & S & \end{array}$$

eines Dioxythiazols; die schwach sauren Eigenschaften sind dem Imidwasserstoff zuzuschreiben.

Durch Destillieren von Essigsäure mit Schwefelphosphor und mehrmaliges Rektifizieren des Produktes konnte ich Thiacetsäure nicht in reinem Zustande gewinnen, da sie sich nicht vollständig von einem Gehalt an Essigsäure befreien liess. Wohl aber gelang dies, als die Säure mehrfach mit kleinen Mengen Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, ausgeschüttelt wurde.[3]) Die Leitfähigkeit wurde grösser und bald konstant.

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) **9**, 6. 1874.

[2]) Ber. **20**, 3129. 1887.

[3]) Auf dies Hilfsmittel machte mich Dr. J. Wagner aufmerksam.

Tab. 16. Thiacetsäure, $CH^3.COSH$.

$\mu_\infty = 365$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 30·08 | 8·24 | 0·0462 |
| 32 | 42·05 | 11·53 | 0·0470 |
| 64 | 58·46 | 16·04 | 0·0478 |
| 128 | 79·84 | 21·90 | 0·0480 |
| 256 | 105·8 | 29·02 | 0·0464 |
| 512 | 139·1 | 38·20 | 0·0460 |
| 1024 | 176·8 | 48·50 | 0·0446 |

$K = 0·0469$

Der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel im Hydroxyl hat, wie zu erwarten war, eine erhebliche Steigerung der sauren Eigenschaften zuwege gebracht; die Konstante ist von 0·00180 auf 0·0469, also um das 26fache gewachsen. Indessen wirkt selbst von dieser günstigen Stelle aus der Schwefel noch lange nicht so stark, wie Chlor vom zweiten Kohlenstoffatom aus wirkt; die Konstante der Monochloressigsäure, 0·155, ist noch dreimal grösser, als die der Thiacetsäure.

Weit geringer ist, wie erwartet werden darf, der Einfluss, welchen der Schwefel vom zweiten Kohlenstoffatom aus geltend macht. Thioglycolsäure wurde nach den Angaben von Claesson[1]) durch Eintragen von Monochloressigsäure in 2 Mol. Kaliumhydrosulfid, Eindampfen, Ausziehen mit starkem Alkohol, Zersetzen des Rückstandes der Alkohollösung mit unzureichender verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Man hat keine vollständige Sicherheit, dass man auf diesem Wege ein absolut reines Präparat gewinnt; insbesondere wird ein geringer Gehalt an Thiodiglycolsäure schwer ganz zu vermeiden sein. Doch leitet glücklicherweise diese Säure ziemlich ebenso (etwas stärker) wie Thioglycolsäure, so dass dadurch die Konstante nicht erheblich beeinflusst werden kann.

Tab. 17. Thioglycolsäure, $CH^2(SH).COOH$.

$\mu_\infty = 360$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 20·94 | 5·82 | 0·0225 |
| 32 | 29·38 | 8·16 | 0·0226 |
| 64 | 40·70 | 11·30 | 0·0225 |
| 128 | 55·94 | 15·54 | 0·0224 |
| 256 | 75·90 | 21·08 | 0·0220 |
| 512 | 101·3 | 28·15 | 0·0215 |
| 1024 | 132·7 | 36·90 | 0·0211 |

$K = 0·0225$

Die äussersten Werte der Konstanten sind um etwa 6% verschieden.

[1]) L. A. **187**, 113. 1877.

Da die Substanz durch freien Sauerstoff oxydiert wird, was unter dem Einfluss der platinierten Elektroden besonders leicht erfolgt, so halte ich die ersten Werte, die unmittelbar nach der Zusammenstellung des Apparates erhalten wurden, für die sichersten.

Die Zahl 0·0225 übertrifft bei weitem die der Essigsäure, 0·00180; sie ist zwölfmal grösser. Ebenso ist sie höher als die der Glycolsäure, welche statt des Schwefels ein Atom Sauerstoff enthält, und deren Konstante (s. w. u.) 0·0170, 1·4mal weniger beträgt. Dagegen ist sie kleiner als die Konstante 0·0469 der Thiacetsäure; sie beträgt annähernd die Hälfte derselben.

Beim Vergleich der Thioglycolsäure mit der Carbaminthioglycolsäure, $CH^2(SCONH^2)COOH$, findet man, dass der Ersatz des Wasserstoffs durch Carbamid, $CONH^2$, die Konstante nur wenig geändert hat; der Unterschied zwischen 0·0242 und 0·0225 ist nicht erheblich. Somit wären dem Wasserstoff und dem Carbamid annähernd gleiche basische Eigenschaften zuzuschreiben.

10. Oxyessigsäure und ihre Abkömmlinge. Wie schon früher gefunden wurde, leitet Glycolsäure bedeutend besser, als Essigsäure. Neuere Messungen gaben:

Tab. 18. Glycolsäure, $CH^2OH.COOH$.

$\mu_\infty = 363$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 24·79 | 6·84 | 0·0151 |
| 64 | 34·35 | 9·46 | 0·0154 |
| 128 | 47·50 | 13·09 | 0·0154 |
| 256 | 64·78 | 17·85 | 0·0152 |
| 512 | 88·00 | 24·25 | 0·0152 |
| 1024 | 116·7 | 32·20 | 0·0149 |

$K = 0·0152$

Das Verhältnis gegen Essigsäure ($K = 0·00180$) ist 8 : 1.

Wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale ersetzt, so resultieren Säuren, welche auffälligerweise stärker sind, als die Glycolsäure selbst. Ich berechne hier meine älteren Messungen an Methyl- und Äthylglycolsäure.

Tab. 19*. Methylglycolsäure, $CH^2(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 25·3 | 7·07 | 0·0336 |
| 32 | 35·2 | 9·83 | 0·0336 |
| 64 | 48·6 | 13·53 | 0·0331 |
| 128 | 65·5 | 18·30 | 0·0321 |
| 256 | 88·1 | 24·60 | 0·0314 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 117 | 32·7 | 0·0310 |
| 1024 | 151 | 42·2 | 0·0301 |

$K = 0{\cdot}0335$

In Rücksicht auf die mehrfach erwähnte Fehlerquelle ist $K = 0{\cdot}0335$ gesetzt worden; der Wert ist annähernd doppelt so gross, wie der der Glycolsäure.

Tab. 20*. Äthylglycolsäure, $CH^2(OC^2H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 21·1 | 5·93 | 0·0234 |
| 32 | 29·5 | 8·29 | 0·0234 |
| 64 | 40·9 | 11·49 | 0·0229 |
| 128 | 56·0 | 15·75 | 0·0230 |
| 256 | 76·3 | 21·44 | 0·0229 |
| 512 | 103 | 29·0 | 0·0231 |
| 1024 | 134 | 37·7 | 0·0223 |

$K = 0{\cdot}0234$

Auch Äthyl verstärkt die Glycolsäure, wenn auch weniger als Methyl; das Verhältnis ist 1·5. Zwischen Äthyl und Methylglycolsäure besteht das Verhältnis 1·43, ziemlich nahe dem zwischen Propion- und Essigsäure, 1·35.

Phenyl an derselben Stelle bringt wegen seines negativen Charakters eine weit stärkere Zunahme der Konstanten hervor. Neuere Messungen gaben:

Tab. 21. Phenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 353.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 51·20 | 14·51 | 0·0770 |
| 64 | 69·48 | 19·70 | 0·0756 |
| 128 | 94·20 | 26·70 | 0·0761 |
| 256 | 124·6 | 35·33 | 0·0754 |
| 512 | 160·7 | 45·55 | 0·0745 |
| 1024 | 202·2 | 57·30 | 0·0751 |

$K = 0{\cdot}0756$

Die Konstante ist fünfmal grösser, als die der Glycolsäure.

Eine weitere Vermehrung der Zahl tritt ein, wenn negative Radikale in das Phenyl eingeführt werden. Ich habe nach den Angaben von Fritzsche[1]) durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Ortho-, resp. Paranitrophenol und 2 Mol. konzentrierter Kalilauge die entsprechenden Nitrophenylglycolsäuren dargestellt, wobei zu erwähnen ist, dass man die

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) **20,** 283. 1879.

besten Ausbeuten erhält, wenn man konzentrierte Kalilauge in berechneter Menge auf einmal zu dem geschmolzenen Gemenge von Monochloressigsäure und Phenol hinzufügt; unter heftigem Aufkochen vollzieht sich dann die Reaktion in wenigen Augenblicken. Ein Überschuss von Kali ist zu vermeiden.

Tab. 22. *o*-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 95·05 | 27·1 | 0·158 |
| 128 | 125·9 | 35·9 | 0·157 |
| 256 | 162·9 | 46·5 | 0·158 |
| 512 | 204·0 | 58·2 | 0·158 |
| 1024 | 244·6 | 69·7 | 0·157 |

$K = 0·158$.

Die Konstante ist auf das Doppelte gegen die der Muttersubstanz erhöht. In der Benzoësäure bedingt der Eintritt des Nitrils in die Orthostellung zum Carboxyl eine unvergleichlich viel stärkere Zunahme (s. w. u.); der geringe Betrag in dem vorliegenden Falle erklärt sich leicht aus der weiteren Entfernung zwischen dem Nitril und dem Säurewasserstoff.

Ebenfalls eine Verstärkung, aber in etwas geringerem Masse, bewirkt der Eintritt des Nitrils in die Parastellung.

Tab. 23. *p*-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2)COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 125·6 | 35·8 | 0·156 |
| 256 | 161·5 | 46·1 | 0·154 |
| 512 | 201·1 | 57·5 | 0.152 |
| 1024 | 241·6 | 69·0 | 0·150 |

$K = 0·153$

Die Zahl kommt der der Orthosäure sehr nahe, während bei der Benzoësäure die Substitution in der *o*- und *p*-Stellung sehr bedeutende Verschiedenheiten bedingt. Es ist daraus zu vermuten, dass bei der Phenylglycolsäure die *o*- und *p*-Stelle des Phenyls in annähernd gleicher Lage oder Entfernung zum Säurewasserstoff sich befinden.

11. Diglycolsäuren. Bei früherer Gelegenheit hatte ich bereits auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen, dass die Diglycolsäure besser leitet, als die Thiodiglycolsäure. Durch den gegenwärtig erbrachten Nachweis, dass im Gegensatz hierzu, und in Übereinstimmung mit naheliegenden Voraussetzungen Thioglycolsäure stärker ist, als Glycolsäure, ist jener Widerspruch noch auffälliger geworden. Ich habe es daher der Mühe wert gehalten, meine früheren Messungen an neuen Präparaten zu wiederholen, habe aber nur eine vollständige Bestätigung derselben erhalten.

Diglycolsäure lässt sich leicht und in fast theoretischer Ausbeute gewinnen, wenn man in eine filtrierte heisse Lösung von 3 Teilen Barytkrystallen in 10 Teilen Wasser 1 Teil Monochloressigsäure einträgt und das Ganze in gelindem Sieden erhält. Nach einer Viertelstunde beginnt diglycolsaurer Baryt sich als grobkrystallinisches Pulver auszuscheiden und nach zwei Stunden ist die Ausscheidung vollendet. Man lässt erkalten, wäscht das in Wasser nahezu unlösliche Barytsalz gut aus und zersetzt es mit verdünnter Schwefelsäure, von der man einen Überschuss vermeidet.

Thiodiglycolsäure gewann ich nach den Angaben von Lovén[1]) aus monochloressigsaurem Natron und Schwefelnatrium.

Tab. 24. Diglycolsäure, $O(CH^2.COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 82·0 | 23·05 | 0·108 |
| 128 | 111·0 | 31·1 | 0·110 |
| 256 | 145·6 | 40·9 | 0·111 |
| 512 | 189·0 | 53·1 | 0·128 |
| 1024 | 239·6 | 67·3 | 0·135 |
| 2048 | 293·3 | 82·5 | 0·190 |

$K = 0{\cdot}11$

Entsprechend der zweibasischen Natur der Säure sind die Werte von $K$, wie sie gemäss der für binäre Elektrolyte gültigen Formel berechnet sind, nicht konstant, sondern sie nehmen erst langsam und dann schneller zu. Die Ursache davon ist, dass zweibasische Säuren zunächst allerdings binär elektrolysiert werden; sie zerfallen nach dem Schema $H \mid HA''$; bei steigender Dissociation aber beginnt auch die Teilmolekel $HR''$ ihrerseits zu zerfallen und sich an der Dissociation zu beteiligen. Es handelt sich also in diesen Fällen nicht sowohl um ternäre Elektrolyten, für welche die Dissociationsformel $\frac{p^3}{p} =$ konstant oder $\frac{m^3}{(1-m)v^2} =$ konstant gültig wäre (in der That stimmt auch diese Formel keineswegs mit den Beobachtungen), sondern um die Superposition zweier binärer Dissociationen, welche dadurch besonders verwickelt werden, dass die Gesamtmenge des zweiten sich dissociierenden Stoffes eine Funktion des Dissociationszustandes des ersten ist, welcher Dissociationszustand seinerseits wieder von dem des zweiten Stoffes beeinflusst wird. Ich habe die rechnerische Erörterung dieses Falles zur Zeit nicht vorgenommen, weil die auf Grund der einfachen Formel möglichen Schätzungen für den zunächst vorliegenden Zweck genügen.

---

[1]) Ber. 17, 2818. 1884.

Darnach ist für die erste Stufe der Dissociation der Diglycolsäure die Konstante auf rund 0·10 zu schätzen.

Tab. 25. Thiodiglycolsäure, $S(CH^2COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 41·9 | 11·70 | 0·0485 |
| 64 | 58·2 | 16·17 | 0·0488 |
| 128 | 80·1 | 22·38 | 0·0504 |
| 256 | 108·6 | 30·40 | 0·0518 |
| 512 | 145·0 | 40·5 | 0·0538 |
| 1024 | 190·0 | 53·2 | 0·0592 |
| 2048 | 243·6 | 67·8 | 0·0698 |

$K = 0·048$

Das Anwachsen von $K$ macht sich hier wie bei der Diglycolsäure in erheblicher Weise erst geltend, nachdem die Leitfähigkeit etwa die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht hat. Die Konstante ist annähernd halb so gross, wie die der Diglycolsäure.

Da Schwefel im allgemeinen negativer wirkt, als Sauerstoff, und da insbesondere Thioglycolsäure stärker ist, als Glycolsäure, so ist der gefundene Thatbestand sehr merkwürdig. Man kann kaum die Vermutung abweisen, dass die Ursache in vorhandenen räumlichen Verhältnissen liegt. Die beiden Carboxyle in den besprochenen Säuren beeinflussen einander nämlich sehr merklich; die Konstante der Diglycolsäure ist sechs- bis siebenmal grösser, als die der Glycolsäure, andererseits übertrifft die der Thiodiglycolsäure noch um etwas mehr als das doppelte die der Thioglycolsäure. Dass in beiden Fällen der gegenseitige Einfluss aber so verschieden ist, lässt vermuten, dass die beiden Essigsäurereste und somit ihre Carboxyle durch das Sauerstoffatom in grössere Nähe gezwungen werden, als durch das Schwefelatom, dass an letzterem somit die in Frage kommenden Verbindungspunkte weiter auseinander liegen, als bei ersterem.

Führt man noch ein weiteres Schwefelatom ein, wie es in der Dithiodiglycolsäure vorhanden ist, so wird die Wirkung eine doppelte sein. Einerseits werden die beiden Carboxyle noch weiter voneinander entfernt, und die Säure wird dadurch geschwächt. Andererseits aber bedingt die Vermehrung des negativen Schwefels wieder eine Stärkung. Nun ist schon in der Thioglycolsäure die gegenseitige Einwirkung beider Carboxyle nicht mehr sehr gross (auf gleiche Äquivalente bezogen sind die Leitfähigkeiten fast gleich); es lässt sich also erwarten, dass der zweite Einfluss überwiegen wird, wie es auch die Messung ergab.

Ich stellte Dithiodiglycolsäure nach den Angaben von Claesson[1]) durch Behandeln einer Lösung von thioglycolsaurem Natron mit Jod her. Da hierbei eine der entstehenden Dithiodiglycolsäure äquivalente Menge Jodwasserstoff entsteht, so unterliess ich vor dem Ausschütteln mit Äther jeden weiteren Säurezusatz. Man verliert dadurch allerdings etwas Substanz, gewinnt diese aber alsbald völlig frei von fremden Säuren.

Tab. 26. Dithiodiglycolsäure, $S^2(CH^2COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 49·3 | 13·70 | 0·0680 |
| 64 | 67·9 | 18·85 | 0·0685 |
| 128 | 92·9 | 25·81 | 0·0702 |
| 259 | 125·5 | 34·9 | 0·0731 |
| 512 | 164·9 | 45·8 | 0·0756 |
| 1024 | 215·6 | 59·9 | 0·0874 |
| 2048 | 272·9 | 75·8 | 0·1158 |

$K = 0·065$

Die Konstante ist gegen die der Thioglycolsäure etwas in die Höhe gegangen, doch nicht sehr erheblich. Es trägt somit in der That die Stärkung durch das zweite Schwefelatom mehr aus, als die Schwächung durch die grössere Entfernung der Carboxyle.

An die Glycolsäure schliesst sich endlich noch die Glyoxalsäure, *CHO.COOH*, von der ich meine älteren Messungen berechnen muss, da ich den Stoff eben nicht zur Verfügung habe.

Tab. 27*. Glyoxalsäure, *CHO.COOH*.

$\mu_\infty = 361$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 30·2 | 8·34 | 0·0474 |
| 32 | 41·7 | 11·55 | 0·0472 |
| 64 | 57·3 | 15·88 | 0·0469 |
| 128 | 77·8 | 21·56 | 0·0464 |
| 256 | 104 | 28·7 | 0·0452 |
| 512 | 136 | 37·7 | 0·0446 |
| 1024 | 174 | 48·2 | 0·0438 |

$K = 0·0474$

Bei höheren Verdünnungen zeigt sich wieder die durch die Unreinheit des früher benutzten Wassers bedingte Abnahme der Konstanten, und die ersten Werte sind als die zuverlässigsten anzusehen.

Es ist schon früher betont worden, dass die Leitfähigkeit gering erscheint. Die Konstanten sind: Essigsäure = 0·00180, Glycolsäure = 0·152,

[1]) Ber. 14, 410. 1881.

Glyoxalsäure = 0·474. Während also das erste Hydroxyl eine Verstärkung auf das achtfache hervorgerufen hat, rührt von dem zweiten nur mehr eine Verstärkung wie 1 : 3·1 her. Indessen ist dies Verhältnis dem der Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure 1 : 86 und 1 : 33 ähnlich; in beiden Fällen beeinträchtigt der vorhandene Substituent deutlich die Wirkung des neu eintretenden. In dem vorliegenden Falle ist es zudem noch zweifelhaft, ob die wässerige Glyoxalsäure Dioxyessigsäure, $CH(OH)^2COOH$ ist, oder ihr Anhydrid $CHO.COOH$, wiewohl ich ersteres für wahrscheinlicher halte.

12. Abkömmlinge der Amidoessigsäure. Aus der Amidoessigsäure, welche nicht mehr eine Säure genannt werden kann, entstehen durch den Ersatz des Amidwasserstoffs durch negativere Radikale wohl charakterisierte Säuren. Schon der Eintritt einer Phenylgruppe bringt diese Wirkung hervor. Ich stellte mir Phenylamidoessigsäure durch Zusammenschmelzen von Monochloressigsäure mit Anilin, Ausfällen mit einer bemessenen Menge Salzsäure und vielfaches Umkrystallisieren dar.

Tab. 28. Phenylamidoessigsäure, $CH^2(NHC^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 12·30 | 3·52 | 0·00401 |
| 64 | 17·00 | 4·84 | 0·00385 |
| 128 | 23·46 | 6·70 | 0·00376 |
| 256 | 32·96 | 9·40 | 0·00381 |
| 512 | 46·32 | 13·24 | 0·00395 |
| 1024 | 63·53 | 18·15 | 0·00393 |

$K = 0·00390$

Das positivere Amid ist durch das negative Phenyl nicht nur kompensiert, sondern sogar überkompensiert worden, denn die Anilidoessigsäure ist stärker, als ihre Muttersubstanz ($K = 0·00180$).

Noch erheblicher ist die negative Wirkung des Benzoyls an derselben Stelle, in der Hippursäure. Von diesem Stoffe stand mir eine besonders interessante Probe zur Verfügung. In der von O. L. Erdmann hinterlassenen, gegenwärtig an mein Institut übergegangenen Präparatensammlung fand sich nämlich ein Originalspecimen aus der Untersuchung von Erdmann und Marchard[1]) über die Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure beim Durchgang durch den menschlichen Organismus; auf dem Glase sind neben Marchard die sämtlichen übrigen Autoren der in schönen schneeweissen Krystallen erhaltenen Substanz verzeichnet.

[1]) J. pr. Ch. **26**, 491. 1842.

Tab. 29. Hippursäure, $CH^2(NHCOC^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 28·2 | 8·07 | 0·0221 |
| 64 | 39·4 | 11·23 | 0·0222 |
| 128 | 54·3 | 15·51 | 0·0222 |
| 256 | 74·0 | 21·15 | 0·0222 |
| 512 | 99·8 | 28·66 | 0·0225 |
| 1024 | 131·1 | 37·51 | 0·0220 |

$K = 0{\cdot}0222$

Ich habe mich durch den Vergleich mit gewöhnlicher Hippursäure überzeugt, dass die untersuchte Probe kein abweichendes Leitvermögen aufwies. Die Konstante ist weit grösser, als die der Essigsäure und der Anilidoessigsäure; das Verhältnis zur ersteren ist 12·3.

Die der Hippursäure analoge Acetursäure, $CH^3.CO.NHCH^2.COOH$, leitet, wie schon früher bemerkt, etwas besser, als Hippursäure, obwohl Essigsäure schwächer ist, als Benzoësäure. Die Berechnung der älteren Messungen nach der Dissociationsformel zeigt, dass das Verhalten nicht etwa durch Unreinheit der untersuchten, von mir selbst hergestellten Probe bedingt ist; die Grösse $k$ zeigt sich zunächst vollig konstant und nimmt erst bei grösserer Verdünnung infolge des unreinen Wassers ab.

Tab. 30*. Acetursäure, $C^2H^3ONHCH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 20·9 | 5·89 | 0·0230 |
| 32 | 29·2 | 8·22 | 0·0230 |
| 64 | 40·5 | 11·40 | 0·0230 |
| 128 | 55·6 | 15·67 | 0·0228 |
| 256 | 75·4 | 21·25 | 0·0225 |
| 512 | 101 | 28·5 | 0·0222 |
| 1024 | 133 | 37·5 | 0·0220 |

$K = 0{\cdot}0230$

Eine bedeutend erheblichere Verstärkung wird endlich bewirkt, wenn die beiden Amidwasserstoffatome des Glycocolls durch den Phtalsäurerest ersetzt werden. Ich stellte nach den Angaben von Drechsel[1]) die Phtalamidoessigsäure durch Erhitzen von Glycocoll mit Phtalsäureanhydrid her; sie ergab:

Tab. 31. Phthalamidoessigsäure, $C^6H^4C^2O^2NCH^2COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 27·6 | 22·1 | 0·098 |
| 128 | 104·2 | 29·7 | 0·098 |

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2) **27**, 418. 1883.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 140·0 | 39·7 | 0·102 |
| 512 | 178·5 | 50·6 | 0·101 |
| 1024 | 220·0 | 62·4 | 0·101 |

$K = 0{\cdot}100$

Dieser Abkömmling der indifferenten Amidoessigsäure gehört, wie man sieht, zu den stärkeren Säuren; die Konstante nähert sich der der Monochloressigsäure, 0·15.

13. Abkömmlinge der Propionsäure. Neuere Messungen an Milchsäure ergaben:

Tab. 32. Milchsäure, $CH^3.CH(OH).COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 11·67 | 3·263 | 0·0137 |
| 16 | 16·46 | 4·601 | 0·0139 |
| 32 | 23·11 | 6·46 | 0·0139 |
| 64 | 32·21 | 9·00 | 0·0139 |
| 128 | 44·47 | 12·37 | 0·0137 |
| 256 | 60·23 | 16·80 | 0·0133 |
| 512 | 82·20 | 22·96 | 0·0134 |
| 1024 | 109·7 | 30·93 | 0·0135 |

$K = 0{\cdot}0138$

Das Verhältnis gegen Propionsäure ist 1 : 10, etwas grösser, als das zwischen Essigsäure und Glycolsäure 1 : 7·5.

Tab. 33*. $\beta$-Oxypropionsäure, $CH^2(OH).CH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 7·88 | 2·20 | 0·00309 |
| 32 | 11·10 | 3·10 | 0·00310 |
| 64 | 15·7 | 4·39 | 0·00315 |
| 128 | 21·9 | 6·12 | 0·00311 |
| 256 | 30·5 | 8·53 | 0·00311 |
| 512 | 42·3 | 11·81 | 0·00309 |
| 1024 | 57·8 | 16·15 | 0·00304 |

$K = 0{\cdot}00311$

Der geringere Einfluss des Hydroxyls von der $\beta$-Stellung aus tritt in den Konstanten deutlich zu Tage; wir haben

| | |
|---|---|
| Propionsäure | 0·00134 |
| $\alpha$-Oxypropionsäure | 0·0138 |
| $\beta$-Propionsäure | 0·00311 |

Auch für die Glycerinsäure lassen sich die älteren Messungen noch gut verwerten; sie geben:

Tab. 34*. Glycerinsäure, $CH^2OH.CHOH.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 20·9 | 5·86 | 0·0228 |
| 32 | 29·2 | 8·20 | 0·0229 |
| 64 | 40·5 | 11·35 | 0·0227 |
| 128 | 55·8 | 15·64 | 0·0227 |
| 256 | 76·0 | 21·30 | 0·0225 |
| 512 | 102 | 28·6 | 0·0224 |
| 1024 | 135 | 37·9 | 0·0226 |

$K = 0·0228$

Die Änderung, welche die Milchsäure beim Übergang in Glycerinsäure erfährt, ist analog der zwischen Propion- und $\beta$-Oxypropionsäure. Die Verhältnisse sind in beiden Fällen 1:1·7 und 1:2·3. Ebenso wie bei den Chloressigsäuren wirkt das in zweiter Linie eintretende Radikal etwas schwächer, als wenn es allein vorhanden ist, doch sind die verhältnismässigen Einflüsse beidenfalls von gleicher Grössenordnung.

Die an beide eben besprochenen Stoffe sich anschliessende Brenztraubensäure habe ich zwar untersucht, aber ohne ein anderes Ergebnis, als dass gegenwärtig kein Verfahren bekannt ist, nach welchem man reine Brenztraubensäure erhalten kann. Alle Proben, die ich teils kaufte, teils selbst darstellte oder darstellen liess, gaben mit der Verdünnung abnehmende Konstanten, erwiesen sich somit als Gemenge. Wiederholte Destillationen änderten zwar die Leitfähigkeit, ergaben aber keine bessere Konstanz; eine Reinigung durch Salze ist gleichfalls ausgeschlossen. Der ungefähre Wert der Konstanten lag bei 0·3. Im Anschluss an die analoge Glyoxalsäure wäre ein viel kleinerer Wert, 0·04 bis 0·045 zu erwarten. Eine sehr grosse Leitfähigkeit muss dagegen der von Brenztraubensäure durch ein Minus der Elemente des Wassers verschiedenen Propiolsäure, $CH \equiv C.COOH$, zukommen, deren Entstehung aus jener oder gleichzeitig mit derselben aus Weinsäure unter Abspaltung von Wasser (event. neben Kohlensäure) keineswegs unwahrscheinlich ist und von der eine relativ geringe Beimengung eine bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit bedingen würde. Neben dieser Möglichkeit ist aber immerhin noch die andere zu erwägen, dass die Brenztraubensäure $CH^3.CO.COOH$ auch in wässeriger Lösung nicht in die $\alpha$-Dioxypropionsäure, $CH^3C(OH)^2COOH$, übergeht, und somit auch nicht die entsprechende Leitfähigkeit aufweist.

Analog der Brenztraubensäure ist die Lävulinsäure, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.COOH$. Ich untersuchte eine Probe in grossen wasserklaren Krystallen (von Th. Schuchardt bezogen), welche folgende Werte ergab:

Tab. 35. Lävulinsäure, $C^4H^7O.COOH$.
$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 7·00 | 1·99 | 0·00253 |
| 32 | 9·92 | 2·82 | 0·00256 |
| 64 | 13·92 | 3·96 | 0·00255 |
| 128 | 19·52 | 5·54 | 0·00254 |
| 256 | 27·27 | 7·72 | 0·00253 |
| 512 | 37·92 | 10·76 | 0·00254 |
| 1024 | 52·51 | 14·94 | 0·00256 |

$K = 0·00255$

Der Eintritt des Acetyls in die $\beta$-Stelle hat die Propionsäure im Verhältnis 1 : 1·9 stärker gemacht. Im Vergleich mit der Glyoxal- und Brenztraubensäure ist die Wirkung der Carbonylgruppe äusserst geringfügig geworden, denn die Muttersubstanz, die normale Capronsäure, leitet höchstens zweimal schlechter, als Lävulinsäure, während das Verhältnis zwischen Essig- und Glyoxalsäure 1 : 26 ist. Es ist dies ein neues Beispiel für den Einfluss der näheren oder entfernteren Stellung des substituierenden Radikals.

Eine gleiche Erscheinung zeigt sich, wie schon früher hervorgehoben wurde, an den halogensubstituierten Propionsäuren. Beim Versuch, aus meinen früheren Messungen an der $\alpha$-Brompropionsäure die entsprechende Konstante zu berechnen, ergab sich mit Evidenz die schon damals wegen der Selbstzersetzung beim Destillieren vermutete unzulängliche Reinheit der Substanz. Ich verzichte daher auf die Wiedergabe der Rechnungen; man wird sicher nicht weit fehlgehen, wenn man annähernd die für Bromessigsäure gefundene Konstante 0·138 oder einen etwas kleineren Wert als für die $\alpha$-Brompropionsäure gültig annimmt.

Dagegen ergab sich bei der leicht rein zu erhaltenden $\beta$-Jodpropionsäure eine genügende Übereinstimmung der Konstanten bei grösserer Konzentration, so dass ich meine älteren Messungen beibehielt. Bei grösserer Verdünnung nehmen die Konstanten wie gewöhnlich ab.

Tab. 36*. $\beta$-Jodpropionsäure, $CH^2J.CH^2.COOH$.
$\mu_\infty = 358$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 13·3 | 3·72 | 0·0090 |
| 32 | 18·6 | 5·20 | 0·0089 |
| 64 | 25·9 | 7·24 | 0·0088 |
| 128 | 35·9 | 10·03 | 0·0088 |
| 256 | 49·3 | 13·76 | 0·0086 |
| 512 | 67·3 | 18·80 | 0·0085 |
| 1024 | 90·7 | 25·34 | 0·0084 |

$K = 0·0090$

Die geringe Wirkung des Jods von der $\beta$-Stelle aus ist offenbar, die Konstante hat nur den 6·5fachen Wert angenommen, statt des 60 bis 80fachen, den das Jod von der $\alpha$-Stelle aus bewirkt hätte.

Für Trichlormilchsäure (aus Chloral und Blausäure; das Präparat stammte von Schuchardt) endlich erhielt ich:

Tab. 37. Trichlormilchsäure, $CCl^3.CH(OH)COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 115·1 | 32·3 | 0·482 |
| 64 | 149·9 | 41·8 | 0·470 |
| 128 | 187·0 | 52·6 | 0·456 |
| 256 | 238·4 | 64·2 | 0·453 |
| 512 | 266·0 | 75·7 | 0·461 |
| 1024 | 302·2 | 84·9 | 0·466 |

$K = 0·465$

Gegenüber der Milchsäure ($K = 0·0138$) ist die Konstante durch die drei in $\beta$-Stellung eingetretenen Chloratome auf den 33·7fachen Wert gestiegen. In der Essigsäure bewirken drei Chloratome am $\alpha$-Kohlenstoff eine Vermehrung wie 1:67000. Der Unterschied infolge der näheren und entfernteren Substitution ist enorm.

Nimmt man an, dass die drei Chloratome der Trichlormilchsäure in je gleichem Verhältnis die Konstante beeinflussen, so käme auf ein Chloratom eine Wirkung gleich $\sqrt[3]{33·7} = 3·2$; um so viel müsste die Monochlormilchsäure stärker sein, als die Milchsäure. Indessen ist diese Annahme unrichtig; der Einfluss des ersten Chloratoms ist bedeutend grösser, als der des zweiten und dritten. Aus den Verhältnissen an den Chloressigsäuren lässt sich leicht berechnen, dass er sehr nahe doppelt so gross ist, wie die dritte Wurzel aus der Verhältniszahl zwischen Essig- und Trichloressigsäure. Somit wäre zu erwarten, dass die Monochlormilchsäure eine etwa 6·4mal grössere Konstante haben wird, als die Milchsäure. Dasselbe Verhältnis (1:6·7) besteht zwischen den analogen Stoffen Propionsäure und $\beta$-Jodpropionsäure.

14. Abkömmlinge höherer Fettsäuren. Eine von Kahlbaum bezogene Trichlorbuttersäure gab:

Tab. 38. Trichlorbuttersäure, $C^3H^4Cl^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $m$ |
|---|---|---|
| 32 | 288·5 | 82·0 |
| 64 | 308·7 | 87·7 |
| 128 | 322·8 | 91·7 |
| 256 | 333·3 | 94·8 |
| 512 | 339·7 | 96·5 |
| 1024 | 343·1 | 97·5 |

$K = 10$

Die Säure leitet sehr gut; ihre Leitfähigkeit steht der der Trichloressigsäure ziemlich nahe und ist so hoch, dass eine sichere Berechnung

der Konstanten nicht mehr möglich ist; ihr Wert wird auf etwa 10 fallen, während der der Trichloressigsäure etwa 120 ist. Daraus geht hervor, dass die drei Chloratome jedenfalls eine zum Carboxyl möglichst nahe Stellung einnehmen.

Für die Konstitution der vorliegenden, aus Butylchloral, resp. Aldehyd gewonnenen Säure wurde früher die Formel $CH^3 . CCl^2 . CHCl . COOH$ angenommen.[1]) Gegenwärtig ist durch Untersuchungen von mehreren Seiten[2]) erwiesen, dass diese Annahme falsch ist; in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der obigen Messungen muss man der Substanz die Formel $CH^3 CHCl . CCl^2 . COOH$ zuschreiben. Denn ein Chloratom in der $\alpha$-Stelle und zwei in der $\beta$-Stelle würden die Konstante der Buttersäure, 0·0015, auf etwa $0{\cdot}0015 \times 80 \times 3 \times 2 = 0{\cdot}7$ bringen, während für zwei $\alpha$- und ein $\beta$-Chloratom $0{\cdot}0015 \times 2860 \times 2 = 8{\cdot}6$ sich schätzen lässt. Der Unterschied beider Zahlen ist gross genug, um trotz der Unsicherheit der Schätzung, die vielleicht bis zu 50% der Werte geht, jeden Zweifel auszuschliessen, dass nur die zweite Annahme den Messungen entspricht, welche $K = 10$ gegeben haben.

Käufliche Oxyisobuttersäure, mehrfach aus Äther umkrystallisiert, ergab folgende Zahlen:

Tab. 39. Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2 CH(OH) COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 20·05 | 5·65 | 0·0106 |
| 64 | 28·05 | 7·91 | 0·0106 |
| 128 | 38·86 | 10·95 | 0·0105 |
| 256 | 53·91 | 15·20 | 0·0106 |
| 512 | 73·49 | 20·70 | 0·0106 |
| 1024 | 99·52 | 28·05 | 0·0106 |

$K = 0{\cdot}0106$

Die Konstante ist etwas kleiner, als die der Milchsäure ($K = 0{\cdot}0138$), während umgekehrt Propionsäure eine etwas kleinere Konstante als Isobuttersäure hat. Es macht sich im gegenwärtigen Falle wahrscheinlich ein Einfluss der beiden Methylgruppen auf das Hydroxyl geltend, welcher dessen Einwirkung auf das Carboxyl hemmt.

Die in meiner früheren Abhandlung gefundene Kreuzung der Kurven für Milchsäure und Oxyisobuttersäure findet thatsächlich nicht statt, und war, wie ich auch seinerzeit vermutete, durch unzulängliche Reinheit der letzteren veranlasst. Auch bei meinen jetzigen Messungen erhielt ich zunächst ähnliche Werte, wie früher. Dieselben ergaben aber die Konstante

[1]) Beilsteins Handb., erste Aufl. 1, 269.

[2]) z. B. Lieben und Zeisel, Monatsh. 4, 536. 1883.

stark abnehmend und wiesen dadurch auf mangelnde Reinheit hin. Durch mehrfaches Umkrystallisieren verminderte sich die Leitfähigkeit zuerst etwas und blieb dann weiterhin unverändert, zum Zeichen, dass die Verunreinigung beseitigt war; gleichzeitig verschwand die Veränderlichkeit der Werte für *K*. Es ist dies ein weiteres Beispiel dafür, dass in dem Verdünnungsgesetz ein ungemein nützliches Kriterium für die Reinheit der untersuchten Stoffe liegt.

In einer schönen Sammlung von Säuren aus Kampher, welche ich der Güte J. Kachlers verdanke, befanden sich die bei der Behandlung der Mutterlaugen von der Darstellung der Kamphersäure mit Salpetersäure erhaltenen nitrierten Capronsäuren. Sie gaben folgende Leitfähigkeiten:

Tab. 40. Mononitrocapronsäure, $C^5H^{10}NO^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 29·90 | 8·50 | 0·0123 |
| 128 | 41·56 | 11·80 | 0·0123 |
| 256 | 56·66 | 16·11 | 0·0121 |
| 512 | 76·62 | 21·80 | 0·0119 |
| 1024 | 102·5 | 29·17 | 0·0117 |
| 2048 | 135·2 | 38·45 | 0·0117 |

$K = 0·0123$

Die Mononitrocapronsäure leitet 8·5mal besser, als ihre Muttersubstanz, deren Konstante 0·00145 ist. Hält man sich gegenwärtig, dass nach den Erfahrungen in der Benzoësäurereihe die Nitrogruppe eine weit grössere Verstärkung der sauren Eigenschaften bewirkt, als Chlor, Brom oder Jod, und dass andererseits die Halogene in der $\alpha$-Stellung die Konstante auf etwa den 80fachen Wert erhöhen, so muss man schliessen, dass in der vorliegenden Säure das Nitryl sicher nicht in der $\alpha$-Stellung, sehr wahrscheinlich aber in der $\beta$-Stellung zum Carboxyl steht. Mit letzterem Ergebnis stimmt überein, dass die Konstante der $\beta$-Jodpropionsäure nur etwa sechsmal grösser ist, als die der Propionsäure; das Verhältnis ist also, wie zu erwarten, etwas kleiner, als bei der Nitrosäure.

Zu demselben Ergebnis ist seinerzeit[1]) J. Kachler aus chemischen Wahrscheinlichkeitsgründen gelangt.

Tab. 41. Binitrocapronsäure, $C^5H^9(NO^2)^2.COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 90·77 | 25·9 | 0·0707 |
| 256 | 119·6 | 34·2 | 0·0694 |
| 512 | 155·2 | 44·4 | 0·0692 |
| 1024 | 195·2 | 55·8 | 0·0688 |
| 2048 | 236·5 | 67·6 | 0·0690 |

$K = 0·0694$

[1]) L. A. **191,** 173. 1878.

Dieser gleichfalls von **Kachler** erhaltene Stoff ergiebt eine 5·6 mal grössere Konstante, als die Mononitrosäure. Entsprechend der allgemeinen Erfahrung, dass das zweite an analoger Stelle eintretende Radikal eine etwas geringere Änderung, aber von gleicher Grössenordnung, ergiebt, wie das erste, ist auch die zweite Nitrogruppe der Säure in der $\beta$-Stellung zum Carboxyl anzunehmen. Ob es an demselben Kohlenstoffatom sich befindet, wie das erste, lässt sich aus den Zahlen nicht absehen.

Von J. **Kachler** sind (a. a. O.) als wahrscheinlichste Formeln der beiden Säuren die Ausdrücke

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ C - COOH \\ | \\ H - C - NO^2 \\ | \\ CH^2 \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ C - COOH \\ | \\ C(NO^2)^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

gegeben worden. Sie entsprechen dem Ergebnis, dass beide Nitrogruppen in der $\beta$-Stellung stehen und sind somit mit meinen Versuchen in Übereinstimmung. Ausserdem wäre nur noch die Formulierung

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ H - C - NO^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ C(NO^2)^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

möglich, welche der von **Kachler** beobachteten glatten Bildung von Methylisopropylketon gleichfalls Rechnung trägt. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten geben meine Messungen keine Entscheidung.

Über die gleichfalls hierhergehörige **Lävulinsäure** ist bereits oben (S. 193) das Erforderliche mitgeteilt worden.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

---

# Beziehung zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit.

Von

**J. H. van't Hoff** und **L. Th. Reicher.**

Anschliessend an die Versuche von de Vries[1]) haben wir einige Salze auf elektrische Leitfähigkeit untersucht. Zweck dabei war, die von Arrhenius aufgestellte Beziehung[2]) zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung einerseits und Leitfähigkeit andererseits zu prüfen. Dementsprechend wurden speziell diejenigen Fälle in den Kreis der Untersuchung gezogen, wo die bis dahin geführte Prüfung nicht unwesentliche Abweichungen zwischen Thatsache und Theorie zu erkennen gab.

Als solche waren in erster Linie Magnesiumsulfat, Kalium- und Ammoniumchlorid zu berücksichtigen, wo die osmotischen und elektrischen Versuche zu verschiedenen Resultaten führten,[3]) wie es sich aus den folgenden Daten über die Summe von Molekülen und Jonen auf 100 Moleküle, erhalten aus beiden Versuchsreihen, ergiebt:

| | Osmotische Bestimmung. | Elektrische Bestimmung. |
|---|---|---|
| 0·4-Normal $MgSO_4$ | 110 | 135 |
| 0·2 „ $KCl$ | 169 | 184 |
| 0·13 „ $NH_4Cl$ | 169 | 185 |

In zweiter Linie wurden Lithium-, Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Kupferchlorid, sowie Calciumnitrat gewählt, wo die Gefrierpunktsbestimmung beim Vergleich mit Leitfähigkeitsangaben[4]) unbefriedigend ausfiel. Auch die diesbezüglichen Daten seien hier, wie oben, angeführt:

| | Gefrierpunktsbestimmung. | Elektrische Bestimmung. |
|---|---|---|
| 0·1-Normal $LiCl$ | 194 | 180 |
| 0·17 „ „ | 194 | 178 |
| 0·28 „ „ | 195 | 175 |
| 0·095 „ $CaCl_2$ | 274 | 252 |

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 103. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 631. 1887.
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 430. 1888.
[4]) Diese Zeitschr. **2**, 496. 1888.

| | | Gefrierpunktsbestimmung. | Elektrische Bestimmung. |
|---|---|---|---|
| 0·24-Normal | $CaCl_2$ | 262 | 242 |
| 0·11 „ | $MgCl_2$ | 271 | 243 |
| 0·27 „ | „ | 266 | 238 |
| 0·09 „ | $SrCl_2$ | 284 | 254 |
| 0·21 „ | „ | 259 | 245 |
| 0·075 „ | $CuCl_2$ | 271 | 253 |
| 0·19 „ | „ | 256 | 241 |
| 0·13 „ | $Ca(NO_3)_2$ | 250 | 235 |
| 0·21 „ | „ | 245 | 223 |
| 0·36 „ | „ | 242 | 208 |

Schliesslich ist auch Ferrocyankalium mit in Untersuchung genommen worden, wo es sich um eine unverhältnismässig grosse Jonenzahl handelt und dadurch die Prüfung der elektrischen Beziehungen ein spezielles Interesse bot.

---

Die Untersuchung, nach Kohlrausch ganz in der früher beschriebenen[1]) Weise ausgeführt, wurde bei 14° angestellt, bei welcher Temperatur auch de Vries arbeitete. Dasselbe möglichst reine Präparat ($MgSO_4 . 7H_2O$ und $FeCy_6K_4 3H_2O$) diente für beide, osmotische und elektrische Versuchsreihen, oder es kam dieselbe Lösung ($CaCl_2$, $LiCl$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $CaN_2O_6$) von bestimmtem Gehalt für beide Untersuchungen in Verwendung. Die Resultate sind, nach Abzug der Leitfähigkeit vom destillierten Wasser, auf molekulare Leitfähigkeit ($\mu$) umgerechnet, und seien unter Angabe des zugehörigen Volums ($V$) in Litern, worin ein Grammäquivalent, in folgender Tabelle angeführt:

| $V$ | $\mu LiCl$ | $\mu KCl$ | $\mu NH_4Cl$ |
|---|---|---|---|
| 4 | 65·5 | 89·7 | 85·7 |
| 8 | 69·5 | 94·2 | 90·1 |
| 16 | 73 | 97·9 | 93·5 |
| 32 | 75·4 | 100·4 | 95·6 |
| 64 | 77·8 | 104 | 97·7 |
| 128 | 79·4 | 106·1 | 99·1 |
| 256 | 80·3 | 107·1 | 99·9 |
| 512 | 81·1 | 107·2 | 100 |
| 1024 | 81·6 | 107·9 | 96 |
| 2048 | 82·7 | 107·4 | — |
| 4096 | 82·1 | — | — |

| $V$ | $\mu CaCl_2$ | $\mu SrCl_2$ | $\mu MgCl_2$ | $\mu CuCl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 63·3 | 66·7 | 60·6 | 61·2 |
| 6 | 72·8 | 71·8 | 65·7 | 67·3 |
| 12 | 76·3 | 76·7 | 70·4 | 72·9 |

[1]) Diese Zeitschr. 2, 777. 1888.

| $V$ | $\mu\, CaCl_2$ | $\mu\, SrCl_2$ | $\mu\, MgCl_2$ | $\mu\, CuCl_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 24 | 81·5 | 80·5 | 74·1 | 76·8 |
| 48 | 86·5 | 84·5 | 77·9 | 81·5 |
| 96 | 90 | 87·8 | 80·8 | 85·3 |
| 192 | 92·8 | 90·6 | 83·3 | 87·6 |
| 384 | 94·5 | 92·3 | 84·7 | 89·4 |
| 768 | 96·2 | 93·9 | 86·1 | 91·3 |
| 1536 | 97·3 | 94·2 | 87·2 | 92·1 |
| 3072 | 98·3 | 94 | — | 93·3 |
| 6144 | 99·4 | — | — | — |
| 12288 | 100·5 | — | — | — |

| $V$ | $\mu\, MgSO_4$ | $V$ | $\mu\, Ca(NO_3)_2$ | $V$ | $\mu\, FeCy_6K_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·02 | 25·2 | 3·16 | 61·1 | 1·25 | 58·2 |
| 2·04 | 30·4 | 6·32 | 67·7 | 2·5 | 62·1 |
| 4·08 | 35·6 | 12·6 | 72·9 | 5 | 66·8 |
| 8·17 | 41 | 25·3 | 77 | 10 | 72·7 |
| 16·3 | 46·7 | 50·5 | 80·7 | 20 | 79·7 |
| 32·7 | 52·8 | 101 | 84·3 | 40 | 87·2 |
| 65·3 | 59·8 | 202 | 86·5 | 80 | 95·5 |
| 131 | 66·4 | 404 | 88·2 | 160 | 103·6 |
| 261 | 72·1 | 808 | 89·9 | 320 | 109·8 |
| 523 | 77·5 | 1616 | 90·8 | 640 | 115·4 |
| 1045 | 81·7 | 3232 | 92 | 1280 | 119 |
| 2091 | 84 | 6464 | 91·6 | 2560 | 122 |
| 4182 | 86·1 | | | 5120 | 122·4 |
| 8364 | 88·7 | | | 10240 | 122·6 |
| 16728 | 91·2 | | | | |

---

Bei Verwendung der hier angeführten Ergebnisse zur Bestimmung des in Jonen gespaltenen Teils bei gegebener Konzentration handelt es sich zunächst um Ermittelung der Maximalleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Als solche ist der oben erhaltene Maximalwert gewählt, und die Verdünnung ist unter Anwendung möglichst reinen Wassers [1]) soweit geführt, dass thatsächlich ein Maximum erreicht wurde, wie es bei Chlorlithium, Chlorammon, Chlorkalium, Chlorstrontium, Calciumnitrat und nahezu bei Ferrocyankalium der Fall war. Wo dies nicht gelang, sind einfach die höchsten Werte als $\mu_\infty$ gewählt:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $LiCl$ | 82·7 | $KCl$ | 107·9 | $NH_4Cl$ | 100 | | |
| $CaCl_2$ | 100·5 | $SrCl_2$ | 94·2 | $MgCl_2$ | 87·2 | $CuCl_2$ | 93·3 |
| $MgSO_4$ | 91·2 | $CaN_2O_6$ | 92 | $FeCy_6K_4$ | 122·6 | | |

Bei dieser Wahl lässt sich nun leicht die Gesamtzahl von Molekülen

[1]) Leitfähigkeit 0·00000000008/Ohm.

und Jonen auf 100 gelöste Moleküle bei bekannter Konzentration berechnen, also:

$$100\frac{\mu_\infty - \mu}{\mu_\infty} + 100k\frac{\mu}{\mu_\infty} = 100\frac{\mu_\infty + (k-1)\mu}{\mu_\infty},$$

worin $k$ die Zahl der Jonen, in welche ein Molekül sich spaltet; und es handelt sich nur um Vergleichung dieser Daten für die in de Vries' Versuchen benutzte Konzentration mit den von ihm daraus erhaltenen isotonischen Koeffizienten, letztere allerdings mit 100 multipliziert.

Folgende Tabelle giebt diese Zusammenstellung, unter Hinzufügung der entsprechenden, durch Arrhenius aus dem Gefrierpunkt und durch Kohlrausch aus der Leitfähigkeit ermittelten, Werte:

| Körper | Konzentration in Äquivalent. | de Vries | Arrhenius | Kohlrausch | van't Hoff u. Reicher |
|---|---|---|---|---|---|
| $KCl$ | 0·14 | 181 | — | 185 | 186 |
| $NH_4Cl$ | 0·148 | 182 | — | 184 | 189 |
| $CaN_2O_6$ | 0·18 | 248 | 247 | — | 246 |
| $FeCy_6K_4$ | 0·356 | 309 | — | — | 307 |
| $MgSO_4$ | 0·38 | 125 | 120 | 135 | 135 |
| $LiCl$ | 0·13 | 192 | 194 | 179 | 184 |
| $SrCl_2$ | 0·18 | 269 | 252 | — | 251 |
| $MgCl_2$ | 0·19 | 279 | 268 | — | 248 |
| $CaCl_2$ | 0·184 | 278 | 267 | — | 242 |

Das Kupferchlorid konnte in diese Tabelle nicht aufgenommen werden, weil seine Giftigkeit für Pflanzenzellen die Bestimmung der isotonischen Koeffizienten erfolglos liess.

Es seien nun die Gefrierpunktsergebnisse von Arrhenius in ähnlicher Weise mit unseren Resultaten zusammengestellt:

| Körper | Konzentration in Äquivalent. | Arrhenius | Kohlrausch | van't Hoff u. Reicher |
|---|---|---|---|---|
| $CaN_2O_6$ | 0·128 | 250 | — | 250 |
| " | 0·215 | 245 | — | 240 |
| " | 0·358 | 242 | — | 231 |
| $MgSO_4$ | 0·128 | 137 | 144 | 144 |
| " | 0·318 | 122 | 138 | 136 |
| " | 0·796 | 107 | 128 | 129 |
| $LiCl$ | 0·099 | 194 | 180 | 185 |
| " | 0·165 | 194 | 178 | 182 |
| $SrCl_2$ | 0·086 | 284 | — | 262 |
| " | 0·214 | 259 | — | 248 |
| $MgCl_2$ | 0·106 | 271 | — | 257 |
| " | 0·266 | 266 | — | 242 |
| $CaCl_2$ | 0·095 | 274 | — | 251 |
| " | 0·238 | 262 | — | 234 |

| Körper | Konzentration in Äquivalent. | Arrhenius | Kohlrausch | van't Hoff u. Reicher |
|---|---|---|---|---|
| $CuCl_2$ | 0·075 | 271 | — | 257 |
| " | 0·188 | 256 | — | 241 |

---

Als Schlussergebnis sei bemerkt, dass zunächst zwischen den beiden elektrischen Versuchsreihen nur minimale Unterschiede aufzuweisen sind, die im allerschlimmsten Fall ($LiCl$) noch nicht 3 % erreichen; andererseits besteht zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung eine fast ebenso vollkommene Übereinstimmung, und die grösste Differenz ist da nur 4 % ($MgSO_4$). Genügende Sicherheit besteht also von beiden Seiten.

Vergleicht man jetzt die osmotischen und elektrischen Zahlenwerte, so ist bei Chlorkalium, Chlorammonium, Calciumnitrat und Ferrocyankalium ein vollkommenes Zusammentreffen nicht zu leugnen. Etwas anders verhält es sich jedoch bei Magnesiumsulfat einerseits und den übrigen Chloriden andererseits; ersteres zeigt einen wider Erwarten kleinen isotonischen Koeffizienten und eine geringe Gefrierpunktserniedrigung, letztere dagegen eine unerwartet grosse. Es wurden deshalb Magnesiumsulfat und Calciumchlorid nochmals durchgeprüft; das destillierte Wasser war dabei dem früheren noch etwas an Reinheit überlegen; das eine Mal wurde mit platinierten, das andere Mal mit unplatinierten Elektroden gearbeitet, aber eine wesentliche Änderung ward nicht erreicht. Bei den jetzt schon so vielseitig erprobten Übereinstimmungen der elektrolytischen Theorie im grossen ganzen handelt es sich hier offenbar um eine nicht in Rechnung gezogene Nebenerscheinung. Vielleicht dass beim Magnesiumsulfat auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch einige Doppelmoleküle bestehen, wie dies bei anderen Sulfaten der Fall ist, und dass beim Calciumchlorid nicht nur die Spaltung in drei Jonen, sondern auch die unter Bildung von $CaCl$ zu berücksichtigen ist, wie dies bei zweibasischen Säuren schon mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde.

Amsterdam, Februar 1889.

---

# Über die Bestimmung der latenten Schmelzwärme durch Gefrierpunktserniedrigung.

Von

**J. F. Eykman.**

Nachdem eine im vorigen Hefte dieser Zeitschrift mitgeteilte Notiz über die Molekulardepression des Naphtalins schon in der Redaktion eingegangen war, erschien im zweiten Hefte eine Arbeit über denselben Gegenstand von Herrn Fabinyi, die zu wesentlich anderen Schlussfolgerungen führt als die meinige und mich veranlasst, schon jetzt einige weitere Versuche mitzuteilen.

In der bekannten Abhandlung von van't Hoff über die Gesetze des chemischen Gleichgewichts in verdünnten gasförmigen und flüssigen Medien[1]) wurde von dem Verfasser seine Formel für die Gefrierpunktserniedrigung, Mol. Depr. $= 0{\cdot}01976 \frac{T^2}{w}$, geprüft an den experimentell von Raoult gefundenen Konstanten für Wasser, Essigsäure, Ameisensäure, Benzol, Nitrobenzol und Dibromäthylen und bei allen diesen Körpern die gewünschte Bestätigung gefunden. Raoult hat seine Zahlen für die organischen Körper mit deren Molekulargewicht verglichen und fand dieselben den gefundenen Molekulardepressionen nahezu proportional, d. h. $= 0{\cdot}62 \times$ Mol. Gew. Spätere Bestimmungen Raoults mit Naphtalin und Thymol schienen diese Relation zu bestätigen.

| | Mol.-Erniedrigung | | |
|---|---|---|---|
| | gefunden | berechnet | |
| | | nach Raoult | nach van't Hoff |
| Ameisensäure | 27·7 | 28·5 | 28·4 |
| Essigsäure | 38·6 | 37·2 | 38·3 |
| Benzol | 52[2]) | 48·4 | 52·5 |
| Nitrobenzol | 70·7 | 76·3 | 69·5 |

---

[1]) Mem. de l'Acad. Roy. des Sciences de Suède 14. Oct. 1885, wie auch diese Zeitschr. 1, 481. „Über die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen".

[2]) Nach Raoult 50. Beckmann (diese Zeitschr. 2, 638) nimmt 49 an. Jedoch führen seine Versuchsdaten für unendliche Verdünnung zu der Zahl 51—52.

| | Mol.-Erniedrigung gefunden | berechnet nach Raoult | nach van't Hoff |
|---|---|---|---|
| Bibromäthylen | 118 | 116·6 | 119 |
| Naphtalin | 82 | 79·4 | 69·5 |
| Thymol | 92 | 93 | ?[1]) |

Wenn auch die nach Raoult berechnete Zahl für Nitrobenzol einerseits und die nach van't Hoff berechnete für Naphtalin andererseits nicht sehr genau die experimentellen Werte decken, so ist doch eine beachtenswerte Übereinstimmung nicht zu leugnen und waren die Differenzen möglicherweise auf unvollkommene Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung resp. latente Schmelzwärme der betreffenden Körper zurückzuführen. Für Naphtalin hatte ich zwar die Molekulardepression zu 70 gefunden, im Einklang mit der van't Hoffschen Zahl, Fabinyi fand aber im Mittel $0{\cdot}625 \times 128 = 80$, welche der Raoultschen Zahl völlig entspricht.

Würden daher beide Formeln für die Molekulardepression Gültigkeit haben, so müsste $0{\cdot}01976\,\frac{T^2}{w} = 0{\cdot}62 \times$ Mol. Gew. oder $w = 0{\cdot}032\,\frac{T^2}{\text{M. G.}}$, wonach wenigstens innerhalb enger Grenzen die latenten Schmelzwärmen sich aus den Molekulargewichten und der absoluten Schmelztemperatur berechnen liessen.

Eine Vergleichung der nach dieser Gleichung berechneten Schmelzwärmen mit den gefundenen anderer Körper zeigt aber, dass eine so einfache Beziehung leider nicht existiert.

| | Latente Schmelzwärme gefunden | ber. nach $w = 0{\cdot}032\,\frac{T^2}{\text{M. G.}}$ |
|---|---|---|
| Phenol | 25[2]) | 33·1 |
| *p*-Toluidin | 39·3[3]) | 29·1 |
| Diphenylamin | 21·2[3]) | 20 |
| Naphtylamin | 19·4[3]) | 23·4 |
| Nitronaphtalin | 25·4[3]) | 18·9 |
| Laurinsäure | 43·7[4]) | 16 |
| Myristinsäure | 47·5[4]) | 15·6 |

Namentlich bei den höheren Fettsäuren ist die Divergenz so gross, dass eine Erklärung durch Versuchsfehler ganz ausser Betracht fällt. Es schien mir daher erwünscht, die Molekulardepressionen auch für diese

---

[1]) Schmelzwärme unbekannt. [2]) Pettersson, J. f. pr. Chem. (2) **24**, 129. 293. [3]) Battelli, Jahr. Fittica 1887. S. 220. (Atti d. R. I sr. Ven. (3) **3**, 35) [4]) Stohmann und Wilsing, J. f. pr. Chem. (2) **32**, 80.

Körper zu bestimmen, um zu verfolgen, inwieweit die Raoultsche oder die van't Hoffsche Formel allgemeine praktische Gültigkeit hat.

Die Versuche wurden ausgeführt mit dem früher beschriebenen Apparat und dieser, wo erforderlich, wegen der niedrigen Zimmertemperatur dieser Jahreszeit in eine Umhüllungsröhre eingesteckt und dann in einem grossen Gefäss mit Wasser abgekühlt, welches leicht ein bis zwei Grade unterhalb des Gefrierpunkts gehalten werden konnte. Der Gefrierpunkt des Lösungsmittels wurde bei jeder Versuchsreihe festgestellt und nacheinander bestimmte Mengen Substanz hinzugesetzt. Jede Bestimmung wurde drei- bis fünfmal wiederholt, so dass wenigstens drei Zahlen bekommen wurden, die höchstens $\frac{1-2}{100}$ Grad differierten. Um den Apparat für jede beliebige Temperatur benutzen zu können, wurde die Thermometerkapilläre oben mit zwei Erweiterungen versehen, wovon die obere grössere zur Aufnahme der den höheren Temperaturen entsprechende Menge überflüssigen Quecksilbers dient, die untere eine Ausdehnung des Quecksilberfadens beim eventuell zu starkem Erwärmen gestattet, ohne dass sich das Quecksilber mit dem überflüssigen Teil in der oberen Erweiterung vereinigt. Zwischen den beiden Erweiterungen findet sich eine kleine enge Kapillare, so dass das Quecksilber sich leicht trennt, wenn man dem Thermometer einen kurzen Stoss giebt. Durch Vergleichung mit einem Normalthermometer bestimmt man den Inhalt der unteren Erweiterung in Graden und ist hiernach die Einrichtung des Thermometers für verschiedene Schmelztemperaturen zu regulieren. War z. B. dieser Inhalt $= 10^0$, so ist für ein bei $40^0$ schmelzendes Lösungsmittel das Thermometer auf wenig über $10^0 + 40^0$ zu erwärmen, um dann durch Abklopfen das in der oberen Erweiterung befindliche Quecksilber abzutrennen. Ist diese letztere Quecksilbermenge verhältnismässig bedeutend, so lässt sich leicht die anzuwendende Korrektion für je einen Grad aus dem scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha$) des Quecksilbers berechnen. Dieselbe ist $1^0 = 1 + \alpha t^0$. Um alles Quecksilber wieder in das untere Reservoir zu bringen, hat man dieses zu erwärmen, bis alles Quecksilber sich wieder vereinigt hat, und lässt dieses langsam abkühlen.

**Laurinsäure, Schmelzpunkt 43·4°.**

| | | | Proz.-Geh. | Depression | | Mol.-Depr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) Laurinsäure | 6·956 g | | | | | |
| | Anethol | 0·274 | 3·79 | 1·15 | | 44·8 |
| | | | | | 1·46 | |
| | | 0·374 | 8·52 | 2·61 | | 45·3 |
| | | | | | 1·53 | |
| | | 0·444 | 13·54 | 4·14 | | 45 |
| | | | | | 1·36 | |
| | | 0·460 | 18·24 | 5·50 | | 44·7 |
| | | | | | 1·14 | |
| | | 0·421 | 22·1 | 6·64 | | 44·5 |

| | | Proz.-Geh. | Depression | | Mol.-Depr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2) Laurinsäure 6·86 g | | | | | |
| Naphtalin | 0·200 | 2·833 | 0·99 | 0·96 | 44·7 |
| | 0·200 | 5·51 | 1·95 | 0·97 | 45·3 |
| | 0·200 | 8·043 | 2·92 | 1·80 | 46·3 |
| | 0·400 | 12·72 | 4·72 | 1·65 | 47·5 |
| | 0·400 | 16·94 | 6·27 | | 48·4 |
| 3) Laurinsäure 5·95 g | | | | | |
| Benzophenon | 0·242 | 3·88 | 0·91 | 0·67 | 42·7 |
| | 0·200 | 6·915 | 1·58 | 0·88 | 41·6 |
| | 0·300 | 11·09 | 2·46 | 1·25 | 40·4 |
| | 0·500 | 17·27 | 3·71 | 0·88 | 39·1 |
| | 0·500 | 22·6 | 4·59 | | 39 |

Palmitinsäure, Schmelzpunkt 59·92°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) Palmitinsäure 8·5085 g | | | | | |
| Anethol | 0·2224 | 2·55 | 0·77 | 1·05 | 44·7 |
| | 0·337 | 6·17 | 1·82 | 1·96 | 43·7 |
| | 0·6536 | 12·48 | 3·78 | | 44·9 |

*p*-Toluidin, Schmelzpunkt 39·1°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) *p*-Toluidin 7·1 g | | | | | |
| Japankampher | 0·100 | 1·39 | 0·48 | 0·49 | 52·5 |
| | 0·100 | 2·74 | 0·97 | 0·96 | 53·8 |
| | 0·200 | 5·33 | 1·93 | 1·00 | 55·0 |
| | 0·200 | 7·99 | 2·93 | 1·44 | 55·7 |
| | 0·300 | 11·25 | 4·37 | 1·47 | 59 |
| | 0·300 | 14·46 | 5·84 | | 61·2 |
| 2) p-Toluidin 6·79 g | | | | | |
| Benzophenon | 0·100 | 1·451 | 0·42 | 0·43 | 52·7 |
| | 0·100 | 2·86 | 0·85 | 0·845 | 54·0 |
| | 0·200 | 5·56 | 1·695 | 1·285 | 55·5 |
| | 0·300 | 9·35 | 2·98 | 2·59 | 58·0 |
| | 0·600 | 16·1 | 5·57 | | 63·0 |
| 3) *p*-Toluidin 6·86 g | | | | | |
| Naphtalin | 0·200 | 2·833 | 1·07 | 1·13 | 52·9 |
| | 0·200 | 5·551 | 2·30 | 1·10 | 53·5 |
| | 0·200 | 8·1 | 3·4 | | 53·7 |
| 4) *p*-Toluidin 6·511 g | | | | | |
| Diphenylamin | 0·100 | 1·51 | 0·48 | 0·49 | 53·7 |
| | 0·100 | 2·98 | 0·97 | 0·96 | 54·9 |
| | 0·200 | 5·79 | 1·95 | 0·91 | 56·9 |
| | 0·200 | 8·44 | 2·86 | | 57·3 |

Diphenylamin, Schmelzpunkt 50·2°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) Diphenylamin 8·682 g | | | | | |
| Naphtalin | 0·200 | 2·252 | 1·53 | 1·415 | 86·9 |
| | 0·200 | 4·405 | 2·945 | 2·00 | 85·6 |
| | 0·300 | 7·52 | 4·945 | | 84·2 |

| | | | Proz.-Geh. | Depression | | Mol.-Depr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2) Diphenylamin 10·165 g | Anethol | 0·364 | 3·46 | 2·02 | 1·06 | 86·4 |
| | | 0·2035 | 5·29 | 3·08 | 2·38 | 86·2 |
| | | 0·493 | 9·44 | 5·46 | | 85·5 |

**Naphtylamin, Schmelzpunkt 47·12°.**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) Naphtylamin 11·587 g | Naphtalin | 0·100 | 0·856 | 0·52 | 0·525 | 77·8 |
| | | 0·100 | 1·696 | 0·045 | 1·035 | 78·9 |
| | | 0·200 | 3·337 | 2·08 | 1·54 | 79·7 |
| | | 0·300 | 5·697 | 3·64 | 2·05 | 81·8 |
| | | 0·400 | 8·670 | 5·69 | | 83·2 |
| 2) Naphtylamin 12·484 g | Japankampher | 0·100 | 0·795 | 0·415 | 0·43 | 79·4 |
| | | 0·100 | 1·577 | 9·845 | 0·88 | 81·5 |
| | | 0·200 | 3·105 | 1·73 | 1·76 | 84·7 |
| | | 0·400 | 6·02 | 3·49 | 2·23 | 88·1 |
| | | 0·500 | 9·4 | 5·72 | | 92·5 |
| 3) Naphtylamin 11·716 g | Anethol | 0·224 | 1·876 | 1·02 | 1·22 | 80·5 |
| | | 0·267 | 4·02 | 2·24 | 2·02 | 82·4 |
| | | 0·453 | 7·457 | 4·26 | | 84·4 |

**Naphtalin, Schmelzpunkt 79·61°.**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) Naphtalin 5·995 g | Anethol | 0·4408 | 6·85 | 3·33 | 2·35 | 72 |
| | | 0·3146 | 11·4 | 5·68 | | 73·8 |
| 2) Naphtalin 7·304 g | Stilben | 0·344 | 4·5 | 1·73 | 0·99 | 69 |
| | | 0·198 | 6·91 | 2·72 | | 70·7 |
| 3) Naphtalin 7·260 g | Menthol | 0·350 | 4·56 | 2·20 | 2·18 | 71·1 |
| | | 0·385 | 9·19 | 4·38 | | 74·3 |

**Phenol, Schmelzpunkt 38·5°.**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) Phenol 8·756 g | Naphtalin | 0·100 | 1·129 | 0·64 | 0·645 | 72·7 |
| | | 0·100 | 2·23 | 1·285 | 1·24 | 73·8 |
| | | 0·200 | 4·37 | 2·525 | 2·30 | 74 |
| | | 0·400 | 8·37 | 4·825 | | 73·8 |
| 2) Phenol 8·15 g | Japankampher | 0·100 | 1·225 | 0·608 | 0·645 | 75·4 |
| | | 0·100 | 2·421 | 1·253 | 1·325 | 78·7 |
| | | 0·200 | 4·73 | 2·578 | 2·135 | 82·8 |
| | | 0·300 | 8·0 | 4·713 | | 89·5 |

Die Versuche führen zu folgenden Molekulardepressionen für unendliche Verdünnung:

| | | Berechnet nach | |
|---|---|---|---|
| | | van't Hoff | Raoult |
| Phenol | 74 | 77 | 58·3 |
| Naphtalin | 69 | 69·4 | 79·4 |
| *p*-Toluidin | 51 | 49 | 66·3 |
| Diphenylamin | 88 | 98·6 | 104·8 |
| Naphtylamin | 78 | 102·5 | 88·7 |
| Laurinsäure | 44 | 45·2 | 124 |
| Palmitinsäure | 44 | ca. 44·3?[1]) | 158·7 |

Vergleicht man diese Zahlen untereinander, so lassen dieselben für die höheren Fettsäuren keinen Zweifel über die Nichtgesetzmässigkeit der Raoultschen Regel, dagegen bieten sie, wie auch diejenigen für Phenol, Naphtalin und *p*-Toluidin, eine erfreuliche Bestätigung der allgemeinen Verwertbarkeit der van't Hoffschen Formel. Nur zeigen die Konstanten für Diphenylamin und Naphtylamin eine ziemlich erhebliche Abweichung, doch glaube ich vermuten zu dürfen, dass dieses auf eine nicht genaue Bestimmung der Schmelzwärme zurückzuführen ist. Beachtet man, dass dieselben bei nicht völliger Reinheit der angewandten Präparate leicht zu niedrig gefunden werden und Battelli Diphenylamin und Naphtylamin von dem Schmelzpunkt 51° resp. 43·4° angewandt hat, wogegen die reinen Körper angeblich bei 54° resp. 50° schmelzen, so dürfte vorläufig anzunehmen sein, dass die latenten Schmelzwärmen dieser beiden Körper um einige Kalorien zu niedrig bestimmt worden sind. Falls diese Vermutung sich als richtig erweisen würde, was ich gelegentlich durch Wiederholung der direkten Bestimmung der Schmelzwärme dieser Körper zu kontrollieren beabsichtige, steht uns zur Bestimmung der latenten Schmelzwärmen in der van't Hoffschen Formel ein einfacherer Weg offen, als der bisherige, auch weil dazu eine absolute Reinheit der anzuwendenden Präparate weniger erforderlich ist, als bei den direkten Methoden. In der nächsten Tabelle finden sich zum Vergleich die durch die Strahlungs- oder Mischungsmethode ermittelten neben den aus den experimentell gefundenen Molekulardepressionen berechneten Schmelzwärmen.

| | Latente Schmelzwärme | |
|---|---|---|
| | direkt best. | aus der Mol.-Depr. ber. |
| Wasser | 79 | 80 |
| Ameisensäure | 55·6 | 56·5 |

[1]) Die Schmelzwärme für Palmitinsäure ist nicht bestimmt. Die Fettsäuren von Essigsäure an besitzen aber nahezu gleiche, wie es scheint mit steigendem Mol.-Gew. bei den höheren Gliedern etwas zunehmende latente Schmelzwärme. Pettersson fand für Essigsäure 43·2, Stohmann und Wilsing für Laurinsäure 43·7, für Myristinsäure 47·5. Die obige Zahl 44·3 für Palmitinsäure ist unter Annahme $w = 50$ berechnet.

| | Latente Schmelzwärme | |
|---|---|---|
| | direkt best. | aus der Mol.-Depr. ber. |
| **Essigsäure** | 43·2 | 43 |
| **Laurinsäure** | 43·7 | 44·9 |
| **Myristinsäure** | 47·5 | — |
| **Palmitinsäure** | — | 50·4 |
| **Benzol** | 29·1 | 29·4 |
| **Naphtalin** | 35·5 | 35·7 |
| **Phenol** | 25 | 26·1 |
| ***p*-Toluidin** | 39 | 38·6 |
| **Diphenylamin** | 21·3 | 24·4 |
| **Naphtylamin** | 19·7 | 26·4 |
| **Nitrobenzol** | 22·3 | 21·6 |
| **Dibromäthylen** | 12·9 | 13·2 |

Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung für die meisten Körper eine sehr befriedigende und beabsichtige ich, für eine Reihe anderer Körper die Molekulardepression zu ermitteln, um daraus die latenten Schmelzwärmen zu berechnen.

---

# Berechnung der Atomrefraktionen für Natriumlicht.

Von

**Eugen Conrady.**

Die von Landolt und Brühl berechneten Atomrefraktionen der in organischen Verbindungen häufigen Elemente gelten für die Linie *C* des Sonnenspektrums und sind darum nur dann zur Prüfung von Konstitutionsformeln mit Hilfe der Molekularrefraktion streng gültig, wenn der Brechungsindex des betreffenden Körpers für dieselbe Lichtart bestimmt wurde.

Bei Anwendung der in neuerer Zeit sich mehr und mehr einbürgernden totalrefraktometrischen Methoden ist nun aber die Ermittelung eines Brechungsexponenten für *C*-Licht umständlich und zeitraubend; denn da für diese Lichtart keine monochromatische Lichtquelle verfügbar ist, so ist man genötigt, das Brechungsvermögen des betreffenden Körpers für Lithium-, Natrium- und eventuell auch noch Thalliumlicht zu bestimmen und daraus mit Hilfe der Cauchyschen Formel dasjenige für *C* zu interpolieren.

Es musste darum wünschenswert erscheinen, die Atomrefraktionen für eine bei den Totalrefraktometern brauchbare Lichtart neu zu berechnen, und diese Arbeit habe ich auf gütige Anregung des Herrn Prof. Dr. Wallach hin ausgeführt.

Als geeignetste Lichtart empfahl sich dabei das der Linie *D* des Sonnenspektrums entsprechende Natriumlicht, da dasselbe mit besonderer Leichtigkeit und in fast beliebiger Intensität zu erhalten ist, und es dabei noch eine hinreichend grosse Wellenlänge besitzt, um unter dem störenden Einflusse der Dispersion nicht zu sehr zu leiden. Dazu kommt noch der weitere Vorteil, dass das Natriumlicht für die Bestimmung der Zirkularpolarisation schon längst als normales angenommen ist, so dass man also in Zukunft alle optischen Konstanten auf dieselbe Wellenlänge beziehen kann.

Es blieb dann noch eine der Formeln für die spezifische Refraktion auszuwählen. Die Wahl konnte natürlich nur auf die Lorenzsche For-

mel fallen, denn wenn diese Formel auch bereits ihres theoretischen Heiligenscheins beraubt war, so existierte doch zur Zeit, wo ich meine Rechnungen ausführte, eben noch keine bessere, auf sicherer theoretischer Grundlage ruhende, und es hatte sich überdies diese Formel durch die Untersuchungen von Landolt und namentlich auch von Brühl als für chemische Zwecke völlig ausreichend erwiesen; chemischen Zwecken aber sollten und konnten ja auch meine neuen Rechnungen nur dienen.

Mittlerweile hat nun allerdings Herr Prof. Dr. Ketteler seine neue Refraktionstheorie veröffentlicht; aber wenn es auch nach den bisherigen experimentellen Prüfungen der neuen Formeln keinem Zweifel unterliegen kann, dass dieselben in der Anwendung auf Mischungen und namentlich auch auf Gase unverhältnismässig mehr leisten als die älteren Formeln einschliesslich der Lorenzschen, und dass sie demnach für physikalische Zwecke entschieden vorzuziehen sind: so bin ich doch der Ansicht, dass die Resultate meiner auf die Lorenzsche Formel begründeten Rechnungen für den Chemiker vor der Hand einigen praktischen Wert behalten werden und darum immerhin der Veröffentlichung auch jetzt noch wert sind.

Jedenfalls nämlich dürften die Chemiker auf Grund der Landoltschen und Brühlschen Untersuchungen für ihre Zwecke auch fernerhin die Lorenzsche Formel für ausreichend halten, zumal die Methode der Molekularrefraktion, wie in neuerer Zeit namentlich von Herrn Prof. Dr. Wallach betont worden ist, im allgemeinen doch nur zur Bestätigung und Erhärtung chemischer Befunde dienlich ist, und überdies die Fehler, welche durch die nie vollkommene Reinheit der zur Beobachtung benutzten Substanz bedingt werden, häufig — wenn nicht gar in den meisten Fällen — grösser sein dürften, als die durch die Ungenauigkeit der Lorenzschen Formel bedingten.

Zum andern aber bleibt namentlich das Resultat der von Herrn Prof. Dr. Ketteler in Aussicht gestellten Berechnung der Volum- und Refraktionsäquivalente der Grundstoffe abzuwarten; denn wenn etwa die Anordnung und Bindungsform der Komponenten des Moleküls nicht zum mindesten den gleichen Einfluss auf die numerischen Werte der neuen Formeln haben sollte, wie dies bei der Lorenzschen Formel der Fall, und sicherlich kein Zufall ist, so würden die Chemiker an der Sache keinen Anteil nehmen, denn für sie erwächst der Wert der Molekularrefraktion ausschliesslich aus ihrer Abhängigkeit von der Konstitution, weil dadurch die Möglichkeit geboten ist, aus der Molekularrefraktion eines Körpers gewisse Schlüsse auf seine Struktur abzuleiten.

Was nunmehr meine Rechnungen betrifft, so konnten vorläufige Werte

bereits in einer im vorigen Jahr erschienenen Abhandlung Wallachs[1]) mitgeteilt werden.

Ich berechnete dieselben nach einer der bekannten Landoltschen sehr ähnlichen Methode, die ich nämlich nur insofern modifizierte, als ich bei Bestimmung des Refraktionswertes der $CH_2$-Gruppe aus den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde und Säuren ein dabei von Landolt durchweg begangenes rechnerisches Versehen vermied. Indem nämlich Landolt Tabellen folgender Form aufstellt

| Name | Molekular-Refraktion | Differenz für eine $CH_2$-Gruppe |
|---|---|---|
| Ameisensäure | $m_1$ | |
| | | $m_2 - m_1$ |
| Essigsäure | $m_2$ | |
| | | $m_3 - m_2$ |
| Propionsäure | $m_3$ | |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | $m_n - m_{n-1}$ |
| Önanthylsäure | $m_n$ | |

und dann zur Ableitung eines Mittelwerts für die $CH_2$-Gruppe aus den Einzelwerten der Kolumne 3 einfach das arithmetische Mittel nimmt, erhält er als solches augenscheinlich den Wert $\frac{m_n - m_1}{n - 1}$, so dass also nur die beiden äussersten Glieder jeder homologen Reihe Einfluss auf das Resultat haben, während alle mittleren Glieder sich glatt herausheben, wodurch offenbar die Sicherheit des betreffenden Mittelwerts sehr ungünstig beeinflusst wird, zumal es durch meine Rechnungen, wie ich weiter unten zeigen werde, wahrscheinlich geworden ist, dass dem alleinstehenden Kohlenstoff, wie er ja gerade in der Ameisensäure und dem Methylalkohol, als den Anfangsgliedern zweier jener homologen Reihen, vorkommt, ein etwas grösseres Refraktionsäquivalent eigen sei, als dem Kohlenstoff in Kohlenstoffketten. — Bekanntlich erhält man in solchen Fällen gleicher Intervalle den wahren Mittelwert, wenn man die Differenz des letzten und ersten, des vorletzten und zweiten etc. Beobachtungswerts nimmt, jede solche Differenz mit der Zahl der in ihr enthaltenen Vielfachen des betreffenden Intervalls als Gewicht multipliziert und dann aus der Summe aller dieser Grössen durch Division mit der Gesamtzahl der darin repräsentierten Intervalle das Mittel ableitet.

Aber auch mit dieser kleinen Verbesserung ist die Landoltsche Rechnungsmethode nicht geeignet, das zu Grunde gelegte Beobachtungs-

[1]) Lieb. Ann. **246**, 223.

material in der bestmöglichen Weise auszunutzen, und ich habe darum für meine definitiven Rechnungen diese Methode verwerfen zu müssen geglaubt, trotzdem dieselbe an Bequemlichkeit und Schnelligkeit nichts zu wünschen übrig lässt. — Bei derartigen Rechnungen dürfte wohl nur jene Methode unbedingtes Vertrauen beanspruchen können, die der Willkür des Rechnenden völlig entzogen ist, indem sie nach einfachen Prinzipien ganz selbständig die gesuchten Konstanten so ausgleicht, dass die übrigbleibenden Abweichungen zwischen Beobachtungs- und Rechnungswerten möglichst klein werden, d. i. die Methode der kleinsten Quadrate.

Diese Methode ist zwar einigermassen weitläufig, führt aber bei geschickter Anwendung und einiger Sicherheit im praktischen Rechnen doch immer leicht und glatt zum Ziel.

Da aber bekanntlich die Umständlichkeit der Rechnung bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate in einer ganz unverhältnismässigen Weise, nämlich annähernd im kubischen Verhältnis, mit der Zahl der gesuchten Konstanten wächst, so benutzte ich in erster Linie die 40 gesättigten Fettkörper der Landolt- und Börnsteinschen Tabellen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff, einfach und doppelt gebundenen Sauerstoff enthalten, zur Bestimmung der diesen zugehörigen Refraktionsäquivalente.

Diese 40 Verbindungen sind in Tabelle II, Kolumne 1 bis 6 mit den ihnen zugehörigen spezifischen Gewichten, Brechungsexponenten für Natriumlicht, Molekulargewichten und den daraus mit Hilfe der Lorenzschen Formel abgeleiteten Molekularrefraktionen zusammengestellt.[1])

Für die Berechnung der Molekulargewichte habe ich dabei die genaueren Atomgewichte

$$H = 1{\cdot}00, \quad C = 11{\cdot}97, \quad O = 16{\cdot}96$$

benutzt, da mir der Fehler der bisher gebräuchlichen alten Werte ($C = 12$, $O = 16$) von genau $\frac{1}{400}$ des ganzen Betrages für die definitive Rechnung doch etwas zu erheblich erschien.

Unbequem ist die Berechnung des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ aus den Brechungsexponenten. Da ich voraussah, dass ich im Laufe meiner Arbeit

[1]) Eigentlich führen die genannten Tabellen 41 solche Verbindungen auf. Eine davon, nämlich das Amylacetat, habe ich aber von vornherein ausschliessen müssen, weil es die gewaltige Abweichung von mehr als einer vollen Einheit gegen einen vorläufigen, aber doch nahe richtigen, theoretischen Wert der Molekularrefraktion ergab, und demnach zu dem Schlusse zwang, dass entweder das von Landolt benutzte Präparat in irgend einer besonders ungünstigen Weise verunreinigt gewesen sein müsse, oder dass in den Tabellen für dieses Präparat falsche Werte des spezifischen Gewichts oder des Brechungsexponenten angeführt seien.

den Wert dieser Funktion für sehr viele Brechungsexponenten zu ermitteln haben würde, so berechnete ich dafür eine Tabelle, die aber nicht den Funktionswert selbst, sondern dessen Logarithmus giebt, da man ja doch wegen der weiteren Multiplikation mit dem Molekulargewicht und Division mit der Dichte nur diesen braucht. — Zur Berechnung dieser Tabelle verfuhr ich so, wie man überhaupt zur möglichst schnellen und sicheren Berechnung von Tabellen zu verfahren pflegt, d. h. ich berechnete zunächst direkt die Logarithmen von $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ von 4 zu 4 Einheiten der zweiten Dezimale von $n$ für $n = 1{\cdot}20$, $1{\cdot}24$, $1{\cdot}28$ etc. bis $n = 1{\cdot}72$, also im ganzen nur 14 Werte, interpolierte dann mit Hilfe der höheren Differenzenreihen zweimal nacheinander in die Mitte des Intervalls, so dass ich also die Werte für jede Einheit der zweiten Dezimale von $n$ erhielt, und konnte dabei aus dem Verlauf der höheren Differenzenreihen noch auf einige kleine Ungenauigkeiten der direkt berechneten Werte schliessen und dieselben verbessern. Schliesslich interpolierte ich dann die Werte für jede Einheit der dritten Dezimale von $n$, und gelangte so zu der Tabelle I, die ich hier wiedergebe, da sie im Gebrauche sehr bequem ist, indem sie bei Berechnung einer Molekularrefraktion drei Logarithmen erspart. Die in dieser Tabelle aufgeführten Logarithmen dürften wohl alle in der fünften Dezimale noch ziemlich sicher sein, und es laufen auch die Differenzen so regelmässig und nehmen so langsam ab, dass man bei Anwendung der einfachen linearen Interpolation völlig scharfe Werte erhält. Für die meisten Rechnungen genügt es sogar, direkt den in der letzten Kolumne aufgeführten mittleren Wert der Differenz in der betreffenden Zeile für die Interpolation zu benutzen, da der dadurch begangene Fehler von höchstens zwei Einheiten der fünften Dezimale des betreffenden Logarithmus die zugehörige Molekularrefraktion selten und dann um höchstens eine Einheit der zweiten Dezimale beeinflussen wird.

Tabelle I.

$log. \frac{n^2-1}{n^2+2} = 0, \ldots\ldots - 1$

| $n =$ | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Diff. ca. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·30 | 2 | 7182 | 7315 | 7447 | 7579 | 7710 | 7841 | 7972 | 8102 | 8231 | 8360 | 131 |
| 1 | | 8488 | 8616 | 8744 | 8871 | 8998 | 9124 | 9250 | 9375 | 9500 | 9625 | 127 |
| 2 | | 9749 | 9873 | 9996 | *0119 | *0241 | *0363 | *0485 | *0606 | *0726 | *0846 | 123 |
| 3 | 3 | 0966 | 1085 | 1204 | 1323 | 1441 | 1559 | 1676 | 1793 | 1909 | 2025 | 118 |
| 4 | | 2141 | 2256 | 2371 | 2486 | 2600 | 2714 | 2828 | 2941 | 3054 | 3166 | 114 |
| 5 | | 3278 | 3390 | 3501 | 3612 | 3723 | 3833 | 3943 | 4053 | 4162 | 4271 | 110 |

| n = | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Diff. ca. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | | 4379 | 4487 | 4595 | 4703 | 4810 | 4917 | 5023 | 5129 | 5235 | 5341 | 107 |
| 7 | | 5446 | 5551 | 5656 | 5760 | 5864 | 5968 | 6071 | 6174 | 6277 | 6379 | 104 |
| 8 | | 6481 | 6583 | 6684 | 6785 | 6886 | 6986 | 7086 | 7186 | 7286 | 7385 | 100 |
| 9 | | 7484 | 7583 | 7681 | 7779 | 7877 | 7974 | 8071 | 8168 | 8265 | 8361 | 97 |
| 1·40 | | 8457 | 8553 | 8648 | 8743 | 8838 | 8933 | 9027 | 9121 | 9215 | 9309 | 95 |
| 1 | | 9402 | 9495 | 9588 | 9681 | 9773 | 9865 | 9957 | *0048 | *0139 | *0230 | 92 |
| 2 | 4 | 0321 | 0412 | 0502 | 0592 | 0682 | 0771 | 0860 | 0949 | 1038 | 1127 | 90 |
| 3 | | 1215 | 1303 | 1391 | 1479 | 1566 | 1653 | 1740 | 1827 | 1914 | 2000 | 87 |
| 4 | | 2086 | 2172 | 2258 | 2343 | 2428 | 2513 | 2597 | 2681 | 2765 | 2849 | 85 |
| 5 | | 2933 | 3017 | 3100 | 3183 | 3266 | 3348 | 3430 | 3513 | 3595 | 3677 | 82 |
| 6 | | 3758 | 3839 | 3920 | 4001 | 4082 | 4162 | 4242 | 4322 | 4402 | 4482 | 80 |
| 7 | | 4561 | 4640 | 4719 | 4798 | 4877 | 4955 | 5033 | 5111 | 5189 | 5267 | 78 |
| 8 | | 5344 | 5421 | 5498 | 5575 | 5652 | 5728 | 5804 | 5880 | 5956 | 6032 | 76 |
| 9 | | 6107 | 6182 | 6257 | 6332 | 6407 | 6482 | 6656 | 6630 | 6704 | 6778 | 75 |
| 1·50 | | 6852 | 6926 | 6999 | 7072 | 7145 | 7218 | 7291 | 7363 | 7435 | 7507 | 73 |
| 1 | | 7579 | 7651 | 7723 | 7794 | 7865 | 7936 | 8007 | 8078 | 8148 | 8218 | 71 |
| 2 | | 8288 | 8358 | 8428 | 8498 | 8567 | 8636 | 8706 | 8775 | 8844 | 8913 | 69 |
| 3 | | 8981 | 9049 | 9118 | 9186 | 9254 | 9322 | 9389 | 9457 | 9524 | 9591 | 68 |
| 4 | | 9658 | 9725 | 9792 | 9858 | 9925 | 9991 | *0057 | *0123 | *0189 | *0255 | 66 |
| 5 | 5 | 0320 | 0385 | 0451 | 0516 | 0581 | 0645 | 0710 | 0774 | 0839 | 0903 | 65 |
| 6 | | 0967 | 1031 | 1095 | 1158 | 1222 | 1285 | 1348 | 1411 | 1474 | 1537 | 63 |
| 7 | | 1600 | 1663 | 1725 | 1787 | 1849 | 1911 | 1973 | 2035 | 2096 | 2158 | 62 |
| 8 | | 2219 | 2280 | 2341 | 2402 | 2463 | 2523 | 2584 | 2644 | 2704 | 2764 | 61 |
| 9 | | 2824 | 2884 | 2944 | 3003 | 3062 | 3122 | 3681 | 3240 | 3299 | 3357 | 60 |

Um bei der nunmehrigen Berechnung der Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus den in Tabelle II aufgeführten Molekularrefraktionen die Rechnung schärfer zu gestalten und mit kleineren Zahlen zu thun zu haben, setzte ich nicht die vollen Werte der Atomrefraktionen als Unbekannte an, sondern rechnete nur zu angenommenen Näherungswerten Korrektionen. Als genäherte Atomrefraktionen nahm ich

$$C' = 2{\cdot}6, \quad H = 1{\cdot}0, \quad O' = 1{\cdot}5. \quad O^2 = 2{\cdot}0$$

an, rechnete damit die in Kolumne 7 aufgeführten $M_0$, nahm die Differenzen $(M - M_0)$ in Einheiten der zweiten Dezimale (Spalte 8) und rechnete mit deren Benutzung zu den obenstehenden Näherungswerten Korrektionen, die ich auf diese Weise natürlich auch in Einheiten der zweiten Dezimale erhielt.

Es ergaben sich die Korrektionen

Ta

| Spalte | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Name | Formel | $d_4^{20}$ | $n_D$ für 20° | $P$ |
| 1 | Acetal | $C_6H_{14}O_2'$ | 0·8314 | 1·38193 *B* | 117·74 |
| 2 | Acetaldehyd | $C_2H_4O^2$ | 0·7799 | 1·33157* *L* | 43·90 |
| 3 | Acetessigester | $C_6H_{10}O'O^2_2$ | 1·0256 | 1·41976 *B* | 129·70 |
| 4 | Aceton | $C_3H_6O^2$ | 0·7920 | 1·35915* *L* | 57·87 |
| 5 | Äthylacetat | $C_4H_8O'O^2$ | 0·9007 | 1·37257* *L* | 87·80 |
| 6 | Äthyläther | $C_4H_{10}O'$ | 0·7157 | 1·35293* *L* | 73·84 |
| 7 | Äthylalkohol | $C_2H_6O'$ | 0·8000 | 1·36232* *L* | 45·90 |
| 8 | Äthylcarbonat | $C_6H_{10}O_2'O^2$ | 0·9762 | 1·38523 *B* | 117·73 |
| 9 | Äthyloxalat | $C_6H_{10}O_2'O^2_2$ | 1·0793 | 1·41043 *B* | 145·66 |
| 10 | Ameisensäure | $CH_2O'O^2$ | 1·2188 | 1·37137* *L* | 45·89 |
| 11 | *n*-Buttersäure | $C_4H_8O'O^2$ | 0·9587 | 1·39789 *B* | 87·80 |
| 12 | *n*-Butylaldehyd | $C_4H_8O^2$ | 0·8170 | 1·38433 *B* | 71·84 |
| 13 | *n*-Butylalkohol | $C_4H_{10}O'$ | 0·8099 | 1·39909 *B* | 73·84 |
| 14 | Essigsäure | $C_2H_4O'O^2$ | 1·0495 | 1·37182* *L* | 59·86 |
| 15 | „ anhydrid | $C_4H_6O'O^2_2$ | 1·0816 | 1·39038* *L* | 101·76 |
| 16 | Glycerin | $C_3H_8O'_3$ | 1·2590 | 1·47293* *L* | 91·79 |
| 17 | Propionsäure | $C_3H_6O'O^2$ | 0·9946 | 1·38659* *L* | 73·83 |
| 18 | Propyläthyläther | $C_5H_{12}O'$ | 0·7386 | 1·36948 *B* | 87·81 |
| 19 | *n*-Propylalhohol | $C_3H_8O'$ | 0·8044 | 1·38543 *B* | 59·87 |
| 20 | *i*-Propylalkohol | $C_3H_8O'$ | 0·7887 | 1·37757 *B* | 59·87 |
| 21 | Methylalkohol | $CH_4O'$ | 0·7953 | 1·32945* *L* | 31·93 |
| 22 | *n*-Propylacetat | $C_5H_{10}O'O^2$ | 0·8856 | 1·38438 *B* | 101·77 |
| 23 | Äthylbutyrat | $C_6H_{12}O'O^2$ | 0·8892 | 1·39599* *L* | 115·74 |
| 24 | Äthylformiat | $C_3H_6O'O^2$ | 0·9064 | 1·35985* *L* | 73·83 |
| 25 | Äthylvalerat | $C_7H_{14}O'O^2$ | 0·8661 | 1·39704* *L* | 129·71 |
| 26 | Amylalkohol | $C_5H_{12}O'$ | 0·8104 | 1·40723 *B* | 87·81 |
| 27 | Amylformiat | $C_6H_{12}O'O^2$ | 0·8802 | 1·39799* *L* | 115·74 |
| 28 | Amylvalerat | $C_{10}H_{20}O'O^2$ | 0·8568 | 1·41194* *L* | 171·62 |
| 29 | *i*-Buttersäure | $C_4H_8O'O^2$ | 0·9490 | 1·39300 *B* | 87·80 |
| 30 | *i*-Butylalkohol | $C_4H_{10}O'$ | 0·8062 | 1·39594* *L* | 73·84 |
| 31 | *i*-Capronsäure | $C_6H_{12}O'O^2$ | 0·9237 | 1·41382* *L* | 115·74 |
| 32 | Hexan | $C_6H_{14}$ | 0·6603 | 1·37536 *B* | 85·62 |
| 33 | Methylacetat | $C_3H_6O'O^2$ | 0·9039 | 1·36099* *L* | 73·83 |
| 34 | Methylbutyrat | $C_5H_{10}O'O^2$ | 0·8962 | 1·38891* *L* | 101·77 |
| 35 | Methylvalerat | $C_6H_{12}O'O^2$ | 0·8795 | 1·39479* *L* | 115·74 |
| 36 | Önanthol | $C_7H_{14}O^2$ | 0·8495 | 1·42571 *B* | 113·75 |
| 37 | Önanthsäure | $C_7H_{14}O'O^2$ | 0·9160 | 1·42146* *L* | 129·71 |
| 38 | Valeral | $C_5H_{10}O^2$ | 0·7984 | 1·38824* *L* | 85·81 |
| 39 | Valeriansäure | $C_5H_{10}O'O^2$ | 0·9298 | 1·40433* *L* | 101·77 |
| 40 | Propylaldehyd | $C_3H_6O^2$ | 0·8066 | 1·36356 *B* | 57·87 |

Beobachter: *L* = Landolt, *B* = Brühl.
* bedeutet, dass der betreffende Brechungsindex interpoliert ist.

belle II.

| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d}$ | $M_0$ | Diff. (6)—(7) | berechnet mit $C,' H, O,' O^2$ | Diff. (6)—(9) | berechnet mit $C', H, O', O'', O^2$ | Diff. (6)—(11) |
| 32·96 | 32·6 | + 36 | 32·843 | + 11·7 | 33·036 | — 7·6 |
| 11·53 | 11·2 | 33 | 11·484 | + 4·6 | 11·440 | + 9·0 |
| 31·99 | 31·1 | 89 | 31·678 | + 31·2 | 31·687 | + 30·3 |
| 16·09 | 15·8 | 29 | 16·083 | + 0·7 | 16·039 | + 5·1 |
| 22·18 | 21·9 | 28 | 22·269 | — 8·9 | 22·322 | — 14·2 |
| 22·37 | 21·9 | 47 | 22·058 | + 31·2 | 22·154 | + 21·6 |
| 12·74 | 12·7 | 4 | 12·858 | — 11·8 | 12·792 | — 5·2 |
| 28·28 | 28·0 | 28 | 28·453 | — 17·3 | 28·602 | — 32·2 |
| 33·47 | 32·6 | 87 | 33·263 | + 20·7 | 33·369 | + 10·1 |
| 8·54 | 8·1 | 44 | 8·468 | + 7·2 | 8·358 | + 18·2 |
| 22·10 | 21·9 | 20 | 22·269 | — 16·9 | 22·159 | — 5·9 |
| 20·58 | 20·4 | 18 | 20·684 | — 10·4 | 20·640 | — 6·0 |
| 22·06 | 21·9 | 16 | 22·058 | + 0·2 | 21·992 | + 6·8 |
| 12·96 | 12·7 | 26 | 13·069 | — 10·9 | 12·959 | + 0·1 |
| 22·32 | 21·9 | 42 | 22·478 | — 15·8 | 22·487 | — 16·7 |
| 20·45 | 20·3 | 15 | 20·629 | — 17·9 | 20·430 | + 2·0 |
| 17·46 | 17·3 | 16 | 17·668 | — 20·8 | 17·558 | — 9·8 |
| 26·86 | 26·5 | 36 | 26·657 | + 20·3 | 26·753 | + 10·7 |
| 17·46 | 17·3 | 16 | 17·458 | + 0·2 | 17·392 | + 6·8 |
| 17·48 | 17·3 | 18 | 17·458 | + 2·2 | 17·392 | + 8·8 |
| 8·25 | 8·1 | 15 | 8·258 | — 0·8 | 8·192 | + 5·8 |
| 26·89 | 26·5 | 39 | 26·868 | + 2·2 | 26·921 | — 3·1 |
| 31·26 | 31·1 | 16 | 31·468 | — 20·8 | 31·521 | — 26·1 |
| 17·97 | 17·3 | 67 | 17·668 | + 30·2 | 17·721 | + 24·9 |
| 36·07 | 35·7 | 37 | 36·068 | + 0·2 | 36·121 | — 5·1 |
| 26·68 | 26·5 | 18 | 26·657 | + 2·3 | 26·591 | + 8·9 |
| 31·73 | 31·1 | 63 | 31·468 | + 26·2 | 31·521 | + 20·9 |
| 49·83 | 49·5 | 33 | 49·868 | — 3·8 | 49·921 | — 9·1 |
| 22·08 | 21·9 | 18 | 22·269 | — 18·9 | 22·159 | — 7·9 |
| 22·00 | 21·9 | 10 | 22·058 | — 5·8 | 21·992 | + 0·8 |
| 31·30 | 31·0 | 20 | 31·468 | — 16·8 | 31·358 | — 5·8 |
| 29·71 | 29·6 | 11 | 29·673 | + 3·7 | 29·673 | + 3·7 |
| 18·07 | 17·3 | 77 | 17·668 | + 40·2 | 17·721 | + 34·9 |
| 26·85 | 26·5 | 35 | 26·868 | — 1·8 | 26·921 | — 7·1 |
| 31·53 | 31·1 | 43 | 31·468 | + 6·2 | 31·521 | + 0·9 |
| 34·29 | 34·2 | 9 | 34·483 | — 19·3 | 34·439 | — 14·9 |
| 35·94 | 35·7 | 24 | 36·068 | — 12·8 | 35·958 | — 1·8 |
| 25·38 | 25·0 | 38 | 25·283 | + 9·7 | 25·239 | + 14·1 |
| 26·79 | 26·5 | 29 | 26·868 | — 7·8 | 26·758 | + 3·2 |
| 15·97 | 15·8 | 17 | 16·083 | — 11·3 | 16·039 | — 6·9 |

für $C'$ $a_0 = - 7 \cdot 351$
„ $H$ $a_1 = + 3 \cdot 674$
„ $O'$ $a_2 = + 8 \cdot 52$
„ $O^2$ $a_3 = + 28 \cdot 36$

so dass sich die Atomrefraktionen dieser Elemente wie folgt stellen:

$$C' = 2 \cdot 6 - 0 \cdot 07351 = 2 \cdot 52649$$
$$H = 1 \cdot 0 + 0 \cdot 03674 = 1 \cdot 03674$$
$$O' = 1 \cdot 5 + 0 \cdot 0852 = 1 \cdot 5852$$
$$O^2 = 2 \cdot 0 + 0 \cdot 2836 = 2 \cdot 2836$$

Die letzten Dezimalen dieser Zahlen haben natürlich keinerlei Wert und sind eigentlich grober Ziffernprunk; ich gebe sie aber eben so, wie sie aus der unnötigerweise mit fünfstelligen Logarithmen durchgeführten Rechnung unmittelbar hervorgingen.

Die mit Hilfe dieser Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktionen und die dabei noch übrigbleibenden Abweichungen von den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werten sind in Spalte 9 und 10 zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist, wie man sieht, im allgemeinen eine recht befriedigende.

Dennoch aber liess mich eine sorgfältige Prüfung der Differenzen noch eine Gesetzmässigkeit im Laufe derselben erkennen, und zwar in dem Sinne, dass sich bei den Äthern und Estern mehr positive, bei den Alkoholen und Säuren mehr negative Abweichungen vorfanden. Wenn es sich hierbei wirklich um eine Gesetzmässigkeit handelte, so musste sie ihren Ursprung in irgend einem konstanten Unterschiede des chemischen Aufbaues dieser Körperarten haben. — Ein solcher besteht aber wirklich und zwar hinsichtlich des sogenannten einfach gebundenen Sauerstoffs, der in den Alkoholen und Säuren in Form einer Hydroxylgruppe enthalten und also nur einseitig an Kohlenstoff gebunden ist, während er in den Äthern und Estern zur Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome dient und also beiderseits an Kohlenstoff steht.

Wenn zwischen diesen beiden Bindungsformen des Sauerstoffs auch ein optischer Unterschied bestand in dem Sinne, dass dem Äthersauerstoff ein höheres Refraktionsäquivalent zukam als dem Hydroxylsauerstoff, so konnte der bei der ersten Ausgleichungsrechnung für $O'$ erhaltene Wert nur ein Mittelwert sein, der für den Sauerstoff der Alkohole und Säuren zu gross, für den der Äther und Ester zu klein war, und es musste dann allerdings jene Gesetzmässigkeit im Laufe der Differenzen auftreten, die meine Vergleichung hatte erkennen lassen.

Ich beschloss darum, durch eine neue Ausgleichung auf einen der-

artigen Unterschied der Sauerstoffbindungen zu prüfen, und zwar in der Weise, dass ich für den Hydroxylsauerstoff $O'$, den Äthersauerstoff $O''$ und den doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Aldehydsauerstoff $O^2$ mit Hilfe der Differenzen der Spalte 10 der Tabelle II Korrektionen $a_0$, $a_1$, $a_2$ rechnete, die bei dieser Anordnung der Rechnung für $O'$ und $O''$ zu dem bei der ersten Rechnung für $O'$ erhaltenen Wert, für $O^2$ zu dem dort für $O^2$ erhaltenen Wert hinzuzulegen waren. — Kohlenstoff und Wasserstoff konnte ich bei dieser neuen Ausgleichung unberücksichtigt lassen. Diese zwei Elemente konnten nämlich durch jene eventuelle kleine Ungenauigkeit beim Sauerstoff nicht merklich beeinflusst sein, weil sie in allen Verbindungen der Tabelle II mit einer den Sauerstoff weit überwiegenden Zahl von Atomen vertreten sind, und demgemäss bei der ersten Ausgleichung mit sehr viel grösserem Gewicht als der Sauerstoff in die Rechnung eingingen, und weil sie überdies annähernd gleich oft und in gleichen Verhältnissen mit Äther- und mit Hydroxylsauerstoff vorkommen. Durch Mitnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff hätte ich also nur den Umfang der Rechnung und damit die Gefahr, durch einen kleinen Rechenfehler das Resultat illusorisch zu machen, verfünffacht, ohne eine wesentlich höhere Genauigkeit erwarten zu können.

Die Rechnung ergab

$$a_0 = -6{\cdot}62, \quad a_1 = +9{\cdot}64, \quad a_2 = -4{\cdot}37.$$

Mithin sind die Atomrefraktionen des Sauerstoffs

für Hydroxylsauerstoff $O' = 1{\cdot}5852 - 0{\cdot}0662 = 1{\cdot}5190$

„ Äthersauerstoff $O'' = 1{\cdot}5852 + 0{\cdot}0964 = 1{\cdot}6816$

„ Aldehydsauerstoff $O^2 = 2{\cdot}2836 - 0{\cdot}0437 = 2{\cdot}24$

Der vermutete optische Unterschied zwischen Hydroxyl- und Äthersauerstoff besteht also wirklich, und erreicht den ziemlich erheblichen Betrag von ca. 16 Einheiten der zweiten Dezimale oder von 10% des ganzen Wertes. Wenn er Brühl bei seiner Untersuchung über die Atomrefraktionen des Sauerstoffs entgangen ist, so ist das leicht erklärlich dadurch, dass Brühl auf einem dem Landoltschen Verfahren nachgebildeten Wege zu seinen Werten gelangte, bei dessen Benutzung er auf solche feinere Unterschiede nicht so leicht aufmerksam werden konnte.

Das Bestehen dieses Unterschiedes lässt sich natürlich und ungezwungen dadurch verständlich machen, dass der Äthersauerstoff gewissermassen einen Übergang vom Hydroxyl- zum Aldehydsauerstoff bildet; denn sowohl Äther- wie Aldehydsauerstoff sind mit ihren beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, der erstere nur an zwei verschiedene Kohlenstoffatome, der letztere an zwei Affinitäten desselben Kohlenstoffatoms.

Die mit Zuhilfenahme dieser neuen Atomrefraktionen des Sauerstoffs berechneten Molekularrefraktionen und die dabei übrigbleibenden Differenzen sind in Spalte 11 und 12 der Tabelle II zusammengestellt. Man sieht, dass im Mittel die Differenzen kleiner geworden sind, und dass namentlich mehrere besonders grosse Differenzen der ersten Ausgleichung auf ein erheblich geringeres Mass reduziert sind.

Da sich damit in dieser Richtung die Brühlschen Untersuchungen als nicht ganz erschöpfend herausgestellt hatten, so hielt ich es für angezeigt, auch eine Kontrollrechnung anzustellen hinsichtlich eines, von Brühl direkt geleugneten, etwaigen optischen Unterschiedes der in den gesättigten Verbindungen vorkommenden verschiedenen Kohlenstoffbindungen, und unterschied dabei mittelständigen, endständigen und alleinstehenden Kohlenstoff. Als alleinstehenden Kohlenstoff fasste ich dabei auf erstens den Kohlenstoff der direkten Methanabkömmlinge, d. h. unter den von mir gewählten Verbindungen den Kohlenstoff des Methylalkohols und der Ameisensäure, und zweitens den durch Vermittelung von Sauerstoff mit einer Kohlenstoffkette verknüpften einzelnen Kohlenstoff der diesen beiden Körpern zugehörigen Ester.

Die Rechnung wurde für diese drei Kohlenstoffbindungen mit Hilfe der Differenzen der Spalte 12 in Tabelle II ganz entsprechend der für die Sauerstoffbindungen unternommenen geführt und lieferte folgende Korrektionen:

| | | |
|---|---|---|
| für alleinstehenden Kohlenstoff | | $a_0 = +7{\cdot}85$ |
| „ endständigen | „ | $a_1 = -0{\cdot}218$ |
| „ mittelständigen | „ | $a_2 = -0{\cdot}210$ |

Nach dieser Rechnung scheint also ein optischer Unterschied zwischen mittel- und endständigem Kohlenstoff allerdings nicht zu existieren, denn es muss sogar in Anbetracht der verhältnismässig geringen Anzahl von zur Rechnung zugezogenen Beobachtungswerten einem Zufall zugeschrieben werden, dass die für diese beiden Bindungsformen sich ergebenden Atomrefraktionen nur um nicht ganz eine Einheit der vierten Dezimale voneinander abweichen, da selbstverständlich eine einzige weitere Substanz mit vorwiegend mittel- oder vorwiegend endständigen Kohlenstoffatomen und dabei einer grossen zugehörigen Differenz einen scheinbaren Unterschied der beiden Atomrefraktionen leicht schon in der dritten Dezimale hätte hervortreten lassen.

Dagegen ist die für den alleinstehenden Kohlenstoff sich ergebende Abweichung immerhin erheblich genug, um ihr thatsächliches Bestehen wahrscheinlich erscheinen zu lassen, wenngleich ich diesem Resultat nicht so viel Sicherheit beimesse, wie dem betreffs der Sauerstoffbindungen

erhaltenen. Nimmt man diesen Unterschied als reell an, so hat man die Atomrefraktionen

für alleinstehenden Kohlenstoff $C^0 = 2{\cdot}605$

„ Kohlenstoff fortlaufender Ketten $C' = 2{\cdot}5244$

Es beeinflusst aber leider namentlich der Umstand die Sicherheit dieses Wertes ungünstig, dass die überwiegende Anzahl der zur Rechnung zugezogenen alleinstehenden Kohlenstoffatome in Estern enthalten ist, die also schon zur Bestimmung des Äthersauerstoffs mit benutzt waren, und dass dadurch die richtige Abgleichung von $O''$ gegen $C^0$ etwas zweifelhaft wird.

Einigermassen entscheidend wäre hier nur eine gleichzeitige Ausgleichung der sämtlichen Atomrefraktionen gewesen, aber da deren nunmehr schon im ganzen sieben sind, so wären für die gleichzeitige Bestimmung derselben 35 Kombinationssummen und — da ja eine direkte Lösung der 7 Gleichungen mit 7 Unbekannten zu durchaus unübersichtlichen Ausdrücken führen würde und darum niemals ausgeführt wird — zur schrittweisen Auflösung überdies noch 110 Hilfsgrössen zu rechnen gewesen, und einer solchen gewaltigen Rechnerei ist das vorhandene Beobachtungsmaterial zweifellos nicht wert.

Demgemäss muss die Prüfung meines vorläufigen Resultats verschoben werden, bis ein gutgewähltes und reiches Beobachtungsmaterial eine Wiederaufnahme der Rechnungen lohnend erscheinen lässt. Einige Wahrscheinlichkeit ist ihm ganz entschieden trotz allem zuzugestehen, und es ist jedenfalls nicht mehr zulässig, dem alleinstehenden Kohlenstoff ein besonderes Refraktionsäquivalent geradezu abzusprechen, wie dies Brühl auf Grund einiger Vergleichungen gethan hat.

Die im vorstehenden mitgeteilten Atomrefraktionen sind nun zwar annähernd die besten, die sich aus dem zu ihrer Bestimmung benutzten Beobachtungsmaterial ableiten lassen; sie schienen mir aber doch in einer Richtung noch nicht sicher genug.

Das Material der Tabelle II ist nämlich nicht geeignet, eine scharfe Trennung des Kohlenstoffs vom Wasserstoff zu gestatten, und zwar aus dem einleuchtenden Grunde, weil in allen darin enthaltenen Verbindungen Kohlenstoff und Wasserstoff annähernd im Verhältnis eines Kohlenstoffatoms auf zwei Wasserstoffatome enthalten sind. Bestände dies Verhältnis in allen Verbindungen genau, so wäre selbstverständlich überhaupt keine Trennung von Kohlenstoff und Wasserstoff möglich. Dieselbe wird demnach nur dadurch möglich gemacht, dass einige Verbindungen der Tabelle II die beiden Elemente im Verhältnis $C_n H_{2n-2}$, verschiedene andere dieselben im Verhältnis $C_n H_{2n+2}$ enthalten. Die Trennung wird

also nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt einer Anzahl von Verbindungen um je zwei Wasserstoffatome bewirkt, und steht darum sehr stark unter dem Einflusse der Beobachtungsfehler.

Um diese Unsicherheit zu verringern, war es demnach nötig, noch eine Anzahl von Verbindungen zur Rechnung hinzuzuziehen, die Kohlenstoff und Wasserstoff in einer vom Verhältnis $C_n H_{2n}$ möglichst abweichenden Kombination enthalten, und als solche wählte ich einige ungesättigte Verbindungen, die sich in Tabelle III unter Nr. 41 bis 49 aufgeführt finden. Viele solche ungesättigte Verbindungen und namentlich solche mit vielen doppelten Bindungen und verwickelter Struktur zur Rechnung zuzuziehen, hielt ich nämlich doch nicht für geraten, da dann der bei diesen Körpern bisher noch stark störende Einfluss der Dispersion das Resultat wieder ungünstig beeinflusst haben würde und dadurch die ganze Mühe hätte vergeblich erscheinen lassen.

Ich berechnete also aus den in Tabelle III zusammengestellten Zahlen neue Werte der Atomrefraktionen von $C^0$, $C'$ und $H$, zu denen wegen der Hinzunahme von ungesättigten Körpern als vierte Unbekannte noch das Inkrement der doppelten Bindung zuzufügen war, für das ich als Näherungswert 1·7 ansetzte.

Bei dieser Rechnung liess ich also zunächst die drei Sauerstoffbindungen ausser Acht; das konnte ich thun, weil diese schon in den Verbindungen der Tabelle II in einer für die Trennung derselben sehr günstigen Mannigfaltigkeit von Kombinationen vorkommen.

Die in mehrfach beschriebener Weise geführte Ausgleichungsrechnung[1]) ergab die Werte:

---

[1]) Bei einer ersten Ausführung dieser Rechnung gab ein an sich fatales Versehen eine sehr schätzenswerte Gelegenheit, in die Sicherheit der berechneten Atomrefraktionen einen Einblick zu erhalten. Durch eine undeutliche Zahl war nämlich für das Acroleïn statt der richtigen Differenz + 46 als Differenz — 54 in die Rechnung eingeführt worden, sodass diese Differenz um volle 100 Einheiten der zweiten Decimale zu klein eingesetzt war. Dabei wurden die Atomrefraktionen erhalten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C' = 2{\cdot}4876$ | also gegen | $C' = 2{\cdot}4945$ | | $-0{\cdot}0069$ |
| $H = 1{\cdot}0549$ | die richtigen | $H = 1{\cdot}0512$ | eine Dif- | $+0{\cdot}0037$ |
| $C^0 = 2{\cdot}565$ | Werte: | $C^0 = 2{\cdot}586$ | ferenz von | $-0{\cdot}021$ |
| $/_{=} = 1{\cdot}669$ | | $/_{=} = 1{\cdot}707$ | | $-0{\cdot}038$ |

Daraus ersieht man, dass das Hinzunehmen einiger weiterer Verbindungen mit zugehörigen einseitigen Differenzen die Hauptatomrefraktionen $C'$ und $H$ nicht wesentlich beeinflussen würde, und dass diese demnach in der zweiten Decimale jedenfalls noch ganz sicher sein dürften.

Tabelle III.

| Spalte | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Name | Formel | $M_D$ beobachtet | Näherung berechnet | (3)—(4) | berechnet mit $C'$, $C^0$, $H$, $/=$ | (3)—(6) | Differenz bei neuen O-Refr. |
| 1 | Acetal | $C'_6 H_{14} O''_2$ | 32·96 | 33·06 | — 10 | 33·01 | — 5 | — 1 |
| 2 | Acetaldehyd | $C'_2 H_4 O^2$ | 11·53 | 11·44 | + 9 | 11·43 | + 10 | + 6 |
| 3 | Acetessigester | $C'_6 H_{10} O^2_2 O''$ | 31·99 | 31·66 | + 33 | 31·64 | + 35 | + 29 |
| 4 | Aceton | $C'_3 H_6 O^2$ | 16·09 | 16·04 | + 5 | 16·03 | + 6 | + 2 |
| 5 | Propylaldehyd | $C'_3 H_6 O^2$ | 15·97 | 16·04 | — 7 | 16·03 | — 6 | — 10 |
| 6 | Äthylacetat | $C'_4 H_8 O^2 O''$ | 22·18 | 22·32 | — 14 | 22·31 | — 13 | — 14 |
| 7 | *n*-Buttersäure | $C'_4 H_8 O^2 O'$ | 22·10 | 22·16 | — 6 | 22·15 | — 5 | — 7 |
| 8 | *i*-Buttersäure | $C'_4 H_8 O^2 O'$ | 22·08 | 22·16 | — 8 | 22·15 | — 7 | — 9 |
| 9 | Äthylalkohol | $C'_2 H_6 O'$ | 12·74 | 12·82 | — 8 | 12·82 | — 8 | — 6 |
| 10 | Äthylcarbonat | $C'_4 H_{10} O^2 O''_2 C^0$ | 28·28 | 28·60 | — 32 | 28·64 | — 36 | — 36 |
| 11 | Äthyloxalat | $C'_6 H_{10} O^2_2 O''_2$ | 33·47 | 33·34 | + 13 | 33·28 | + 19 | + 16 |
| 12 | Ameisensäure | $C^0 H_2 O^2 O'$ | 8·54 | 8·36 | + 18 | 8·45 | + 9 | + 7 |
| 13 | *n*-Butylaldehyd | $C'_4 H_8 O^2$ | 20·58 | 20·64 | — 6 | 20·63 | — 5 | — 9 |
| 14 | *n*-Butylalkohol | $C'_4 H_{10} O'$ | 22·06 | 22·02 | + 4 | 22·01 | + 5 | + 7 |
| 15 | *i*-Butylalkohol | $C'_4 H_{10} O'$ | 22·00 | 22·02 | — 2 | 22·01 | — 1 | + 1 |
| 16 | Essigsäure | $C'_2 H_4 O^2 O'$ | 12·96 | 12·96 | ± | 12·95 | + 1 | + 3 |
| 17 | „ anhydrid | $C'_4 H_6 O^2_2 O''$ | 22·32 | 22·46 | — 14 | 22·45 | — 13 | — 19 |
| 18 | Propionsäure | $C'_3 H_6 O^2 O'$ | 17·46 | 17·56 | — 10 | 17·55 | — 9 | — 11 |
| 19 | Äthylformiat | $C'_2 H_6 O^2 O'' C^0$ | 17·97 | 17·72 | + 25 | 17·80 | + 17 | + 16 |
| 20 | Methylacetat | $C'_2 H_6 O^2 O'' C^0$ | 18·07 | 17·72 | + 35 | 17·80 | + 27 | + 25 |
| 21 | Propyläthyläther | $C'_5 H_{10} O^2 O''$ | 26·86 | 26·92 | — 6 | 26·91 | — 5 | — 6 |
| 22 | Amylalkohol | $C'_5 H_{12} O'$ | 26·68 | 26·62 | + 6 | 26·61 | + 7 | + 9 |
| 23 | *n*-Propylalkohol | $C'_3 H_8 O'$ | 17·46 | 17·42 | + 4 | 17·41 | + 5 | + 7 |
| 24 | *i*-Propylalkohol | $C'_3 H_8 O'$ | 17·48 | 17·42 | + 6 | 17·41 | + 7 | + 9 |
| 25 | Methylalkohol | $C^0 H_4 O'$ | 8·25 | 8·22 | + 3 | 8·31 | — 6 | — 4 |
| 26 | *n*-Propylacetat | $C'_5 H_{10} O^2 O''$ | 26·89 | 26·92 | — 3 | 26·91 | — 2 | — 4 |
| 27 | Methylbutyrat | $C'_4 H_{10} O^2 O'' C^0$ | 26·85 | 26·92 | — 7 | 27·00 | — 15 | — 16 |
| 28 | Valeriansäure | $C'_5 H_{10} O^2 O'$ | 26·79 | 26·76 | + 3 | 26·74 | + 5 | + 3 |
| 29 | Äthylbutyrat | $C'_6 H_{12} O^2 O''$ | 31·26 | 31·52 | — 26 | 31·51 | — 25 | — 26 |
| 30 | Amylformiat | $C'_5 H_{12} O^2 O'' C^0$ | 31·73 | 31·52 | + 21 | 31·60 | + 13 | + 11 |
| 31 | Methylvalerat | $C'_5 H_{12} O^2 O'' C^0$ | 31·53 | 31·52 | + 1 | 31·60 | — 7 | — 8 |
| 32 | *i*-Capronsäure | $C_6 H_{12} O^2 O'$ | 31·30 | 31·36 | — 6 | 31·34 | — 4 | — 6 |
| 33 | Äthylvalerat | $C'_7 H_{14} O^2 O''$ | 36·07 | 36·12 | — 5 | 36·10 | — 3 | — 5 |
| 34 | Önanthsäure | $C'_7 H_{14} O^2 O'$ | 35·94 | 35·96 | — 2 | 35·94 | ± | — 2 |
| 35 | Amylvalerat | $C'_{10} H_{20} O^2 O''$ | 49·83 | 49·92 | — 9 | 49·89 | — 6 | — 7 |
| 36 | Hexan | $C'_6 H_{14}$ | 29·71 | 29·70 | + 1 | 29·69 | + 2 | ~ |
| 37 | Önanthol | $C'_7 H_{14} O^2$ | 34·29 | 34·44 | — 15 | 34·42 | — 13 | — 17 |
| 38 | Valeral | $C'_5 H_{10} O^2$ | 25·38 | 25·24 | + 14 | 25·22 | + 16 | + 12 |
| 39 | Äthyläther | $C'_4 H_{10} O''$ | 22·37 | 22·18 | + 19 | 22·17 | + 20 | + 23 |
| 40 | Glycerin | $C'_3 H_8 O'_3$ | 20·45 | 20·46 | — 1 | 20·45 | ± | + 6 |
| 41 | Acroleïn | $C'_3 H_4 O^2 /=$ | 16·10 | 15·64 | + 46 | 15·64 | + 46 | + 42 |
| 42 | Allylalkohol | $C'_3 H_6 O' /=$ | 16·91 | 17·02 | — 11 | 17·02 | — 11 | — 9 |
| 43 | Allylacetat | $C'_5 H_8 O^2 O'' /=$ | 26·33 | 26·52 | — 19 | 26·51 | — 18 | — 19 |
| 44 | Allyläthyläther | $C'_5 H_{10} O'' /=$ | 26·47 | 26·38 | + 9 | 26·37 | + 10 | + 13 |
| 45 | Amylen | $C'_5 H_{10} /=$ | 24·74 | 24·70 | + 4 | 24·69 | + 5 | ~ |
| 46 | Cineol | $C'_{10} H_{18} O'$ | 45·28 | 45·42 | — 14 | 45·38 | — 10 | — 8 |
| 47 | Dipenten | $C'_{10} H_{16} /=_2$ | 45·33 | 45·20 | + 13 | 45·18 | + 15 | ~ |
| 48 | Sylvestren | $C'_{10} H_{16} /=_2$ | 45·35 | 45·20 | + 15 | 45·18 | + 17 | ~ |
| 49 | Benzol | $C'_6 H_6 /=_3$ | 26·07 | 26·40 | — 33 | 26·40 | — 33 | ~ |

Nr. 46—48 nach Beobachtungen von Wallach und Pulfrich; alle anderen aus Landolt und Börnsteins Tabellen.

| | | |
|---|---|---|
| $C' = 2{\cdot}4945$ | gegen die aus | $2{\cdot}5244$ |
| $H = 1{\cdot}0512$ | Tabelle II fol- | $1{\cdot}0367$ |
| $C^0 = 2{\cdot}586$ | genden Werte | $2{\cdot}605$ |
| $/\!= \; = 1{\cdot}707$ | | |

Man sieht daraus, dass die Ausgleichung von Kohlenstoff und Wasserstoff wirklich eine etwas andere geworden ist, wenngleich sich die Abweichungen von den aus Tabelle II abgeleiteten Atomrefraktionen in recht bescheidenen Grenzen halten. Die erhaltenen Zahlen bestätigen dabei in ausgezeichneter Weise das über die Trennung von $C'$ und $H$ oben Gesagte, denn während die Atomrefraktionen selbst sich um 3 resp. $1^1/_2$ Einheiten der zweiten Dezimale geändert haben, ist der Wert der $CH_2$-Gruppe nur von 4·5978 aus Tabelle II auf 4·5969 aus Tabelle III, also um nicht ganz eine Einheit der dritten Dezimale gesunken.

Der Unterschied zwischen dem alleinstehenden Kohlenstoff und dem Kohlenstoff fortlaufender Ketten tritt hier wieder in gleichem Sinne und mit sehr nahe gleichem Betrage hervor, jedoch ist darin leider kein Beleg für die Thatsächlichkeit dieses Unterschiedes, sondern nur der Beweis für die Richtigkeit der Rechnung zu erblicken, da die für alleinstehenden Kohlenstoff verfügbaren Verbindungen bei der zweiten Ausgleichungsrechnung genau dieselben geblieben sind.

Da übrigens unter den Verbindungen der Tabelle III eine Anzahl neu hinzugekommener sauerstoffhaltiger sind, so prüfte ich auch die Richtigkeit der für die Sauerstoffbindungen erhaltenen Werte nochmals und erhielt die Korrektionen

$$\text{für } O' = -2{\cdot}1$$
$$\text{„ } O'' = -2{\cdot}6$$
$$\text{„ } O^2 = +4{\cdot}1$$

Die ziemlich erhebliche Grösse dieser Korrektionen rührt wohl in erster Linie von der ausnehmend grossen positiven Differenz beim Acroleïn her, welche die Methode der kleinsten Quadrate durch eine Vergrösserung der Atomrefraktion des doppelt gebundenen Sauerstoffs zu vermindern gesucht hat. — Da aber doch auch viele andere besonders grosse Differenzen durch die Neubestimmung der Sauerstoffbindungen verkleinert sind, wie aus Spalte 8 der Tabelle III zu ersehen ist, so scheinen diese letzterhaltenen Atomrefraktionen des Sauerstoffs der Wahrheit in der That noch etwas näher zu kommen.

Als definitive Atomrefraktionen kann ich also nunmehr aufstellen:

$$C' = 2{\cdot}4945$$
$$H = 1{\cdot}0512$$
$$C^0 = 2{\cdot}586$$

$$O' = 1{\cdot}517$$
$$O'' = 1{\cdot}679$$
$$O^2 = 2{\cdot}281$$
$$|\!= \;= 1{\cdot}707$$

Auffallend muss hier der kleine Wert der doppelten Bindung sein, für welche Brühl mit Benutzung der Brechungsexponenten für die *C*-Linie ca. 1·85 gefunden hat. Man sollte also erwarten, dass meine Rechnungen einen noch erheblich grösseren Wert hätten ergeben müssen, da doch die Dispersion im allgemeinen mit der Zahl der doppelten Bindungen sehr stark zunimmt, und demnach gerade der doppelten Bindung ein hervorragender Einfluss auf die Dispersion zugeschrieben werden muss.

Der Grund dieser auffälligen Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, dass ich meinen Wert des Inkrements der doppelten Bindung ausschliesslich aus der Molekularrefraktion schwach dispergierender Substanzen abgeleitet habe, während Landolt und namentlich Brühl zahlreiche aromatische Körper von grosser Dispersion zu ihren Rechnungen herangezogen haben und darum einen zu hohen Wert finden mussten. Ausserdem aber neige ich auf Grund einiger vorläufigen Rechnungen, die ich vielleicht verfolgen werde, der Ansicht zu, dass man auch bei den aromatischen Körpern noch andere Bindungsformen als nur die Äthylenbindung auszusondern hat, und dass man durch Einführung geeigneter Refraktionswerte für dieselben auch bei aromatischen Körpern zu besserer Übereinstimmung zwischen theoretischen und Beobachtungswerten gelangen wird.

Um die Rechnungen über die Molekularrefraktion der gesättigten Verbindungen zu einem gewissen Abschluss zu bringen, habe ich schliesslich noch die Atomrefraktionen der Halogene bestimmt unter Berücksichtigung sämtlicher halogenhaltigen Fettkörper der Landolt- und Börnsteinschen Tabellen, und die Atomrefraktionen erhalten

für $Cl = 5{\cdot}976$
„ $Br = 8{\cdot}900$
„ $J = 14{\cdot}12$

Alle im vorstehenden angegebenen Atomrefraktionen sind, wie eingangs bemerkt, mit Hilfe der genaueren, zweistelligen Atomgewichte abgeleitet. Da indessen die ganzzahligen Näherungswerte der Atomgewichte immerhin für die Rechnung etwas bequemer und für praktische Zwecke ausreichend genau sind, so lohnt es sich, meine Atomrefraktionen für diese genäherten Atomgewichte umzurechnen. Es geht das nämlich genügend genau durch Multiplikation derselben mit dem Verhältnis des betreffenden genäherten zu dem genaueren Atomgewicht.

Die Atomrefraktionen werden dann

| | Genähertes Atomgewicht | Atomrefr. für $D$ | Nach Landolt für $C$ |
|---|---|---|---|
| $C'$ | 12 | 2·501 | 2·48 |
| $H$ | 1 | 1·051 | 1·04 |
| $C^{\infty}$ | 12 | 2·592 | 2·48 |
| $O'$ | 16 | 1·521 | 1·58 |
| $O''$ | 16 | 1·683 | |
| $O^2$ | 16 | 2·287 | 2·34 |
| $/=$ | ... | 1·707 | 1·78<br>1·85 (Brühl) |
| $Cl$ | 35·5 | 5·998 | 6·02 |
| $Br$ | 80 | 8·927 | 8·95 |
| $J$ | 126·5 | 14·12 | 13·99 |

und in dieser Form dürften sie wohl für die meisten Zwecke ausreichen.

Da meine Atomrefraktionen durch diese Umrechnung mit den Landoltschen vergleichbar werden, so habe ich diese dazu gesetzt. — Man sieht, dass die Abweichungen bei den wichtigsten Gliedern, nämlich dem einfach gebundenen Kohlenstoff und dem Wasserstoff in ihrem Sinne dem Übergang von einer weniger brechbaren Lichtart bei Landolt zu einer stärker brechbaren bei meinen Rechnungen entsprechen. Beim einfach gebundenen Sauerstoff steht der Landoltsche Wert naturgemäss zwischen meinen beiden; der doppelt gebundene Sauerstoff scheint dagegen bei Landolt etwas zu gross ausgefallen zu sein. In Bezug auf das Inkrement der doppelten Bindung ist schon oben das Nötige gesagt worden.

Selbstverständlich dürfen unsere beiderseitigen Atomrefraktionen nicht dazu benutzt werden, um auf ihre Vergleichung irgend welche Spekulationen etwa hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Elemente auf die Dispersion zu begründen, da dieselben nicht nur auf ganz verschiedene Weise und teilweise auch unter Zugrundelegung verschiedenen Beobachtungsmaterials erhalten worden sind, sondern zum andern auch von mir zwei weitere Unterscheidungen gemacht worden sind, die von Landolt resp. Brühl keine Berücksichtigung erfahren haben.

Was den praktischen Wert dieser beiden von mir gefundenen Unterschiede anlangt, so glaube ich darüber folgendes sagen zu müssen.

Der Unterschied zwischen alleinstehendem Kohlenstoff und dem Kohlenstoff fortlaufender Ketten ist so unbedeutend und numerisch so wenig sicher, dass man damit praktisch nichts entscheiden können wird; er hat eben hauptsächlich nur ein gewisses theoretisches Interesse.

Der Unterschied der Refraktionsäquivalente von Äther- und Hydro-

xylsauerstoff dagegen erreicht zwar nur den ungefähren Wert des mittleren Fehlers der Molekularrefraktionen, und kann darum bei einem einzelnen Körper nicht erkannt werden, er ist aber doch erheblich genug, um bei längeren Reihen direkter Abkömmlinge eines seiner Konstitution nach unbekannten oder unsicheren Körpers, also etwa bei Reihen von Estern eines Alkohols oder einer Säure, sich, sofern die Dispersion normal ist, durch einseitige Differenzen fühlbar zu machen und dadurch erkannt werden zu können. — Unbedingtes Vertrauen wird man allerdings einem derartigen aus dem Lauf der Differenzen gefolgerten Resultat nicht schenken dürfen, da immerhin der allerdings sehr unwahrscheinliche Fall denkbar ist, dass die sämtlichen hinzugezogenen Substanzen irgendwie einseitig verunreinigt sind, also etwa alle eine Beimischung eines besonders stark oder besonders schwach brechenden Körpers enthalten, und dass hierin der wahre Grund der einseitigen Differenzen liegt.

Im übrigen glaube ich, dass meine Atomrefraktionen für Natriumlicht mit demselben Vertrauen, wie die bisher für *C* angenommenen benutzt werden dürfen, da die Ungunst der zugehörigen, stärker brechbaren und darum dem Einflusse der Dispersion mehr ausgesetzten Lichtart durch die sorgfältigere Berechnung meiner Werte vollkommen kompensiert werden dürfte.

---

# Über die Molekulargrösse des Schwefels.

Eine Bemerkung von

**H. Biltz.**

Im Anschluss an die Arbeit über die Molekulargrösse des Schwefels, die ich im letzten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift veröffentlicht habe, giebt Herr W. Ramsay im zweiten diesjährigen Hefte eine Besprechung derselben, in der er bemerkt, er könne sich den wesentlichen Schlussfolgerungen betreffs der Molekulargrösse des Schwefels mir nicht anschliessen. Der experimentelle Untergrund meiner Ansicht, dass nur das aus zwei Atomen bestehende Schwefelmolekül existenzfähig sei, war eine Reihe von Dichtebestimmungen, die nach dem Dumasschen Verfahren angestellt waren. Zur besseren Veranschaulichung der Resultate hatte ich die Werte zu einer Kurve zusammengestellt, bei der die Temperaturen als Abscissen, die Dichtewerte als Ordinaten aufgetragen waren. Die Lage dieser Kurve erklärt Herr Ramsay den mitgeteilten Zahlen nach nicht für festgestellt. Was das anbetrifft, bin ich vollkommen mit ihm einverstanden; die nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten bei der Anstellung der Versuche erklären zur Genüge die zuweilen nicht ganz unbedeutenden Abweichungen einzelner Werte untereinander. Aber ich glaube das mit vollem Recht behaupten zu können, dass die Kurve genau genug ist, um die vorliegende Frage zur Lösung zu bringen. Betrachten wir sie etwas näher. Vor allem genau ist die Dichte bei 518° bestimmt, indem von sieben Versuchen eigentlich nur einer, der zweite, eine grössere Abweichung und zwar von 0·43 zeigt. Grösser sind die Differenzen bei 606°; aber auf 0·2 bis 0·3 halte ich auch diesen Punkt genau bestimmt. Wenn man nun bedenkt, dass demnach auf einen Temperaturunterschied von kaum 90° ein Fallen der Dichte um etwa 2·3 kommt, so ist die Annahme, dass sich zwischen 518° und 606° eine Stelle befindet, an der die Kurve auf eine grössere Ausdehnung der Abscissenaxe parallel verläuft, auszuschliessen; dazu kommt noch, dass ein fortwährendes Fallen der Kurve durch einige dazwischenliegende Werte gezeigt ist (bei 524°, 534°, 581°). Mögen auch einzelne von diesen unrichtig sein, die Gesamtheit aller — denke ich — spricht deutlich genug für meine Ansicht.

Ähnliches gilt für den übrigen Teil der Kurve, der übrigens nur accumulative Beweiskraft hat. Daraus folgt, dass jeder Grund zur Annahme von Molekülen $S_6$ fehlt. Bestätigt wird diese meine Ansicht ferner durch die zahlreichen Versuche, die nach dem Gasverdrängungsverfahren angestellt worden sind. Gäbe es Moleküle $S_6$, so wäre sicher bei 518° oder einer ähnlichen Temperatur die darauf bezüglichen Dichtewerte konstant gefunden worden.

Der höchste Wert (7·8) ist bei der Temperatur 468° gefunden worden, also 20° über dem Siedepunkt der Substanz. Da bei diesem Versuch die Verdampfung sehr langsam vor sich ging, halte ich es für ausgeschlossen, dass bei einer niedrigeren Temperatur mit Erfolg Dichtebestimmungen ausgeführt werden können; doch gesetzt, es wäre möglich und es würde ein Wert, etwa $S_8$, gefunden, so würde ich es doch nicht wagen, aus Werten, die innerhalb eines so geringen Temperaturintervalls gefunden werden, auf eine derartige Molekulargrösse Schlüsse zu ziehen. Etwas anderes wäre es, wenn durch andere Mittel unzweifelhafte Belege dafür erbracht würden.

Der andere Teil der Einwände des Herrn Ramsay betrifft die allgemeine Frage: wie lassen sich die hohen Dichtewerte, die man bei so vielen, namentlich unorganischen Substanzen, dicht über dem Siedepunkt erhält, erklären? Ich hatte angenommen, dass der Umstand, der Dampf sei noch nicht in ein normales Gas übergegangen, dieselbe erkläre, ohne das sich die andere Erklärung ausschloss, dass kompliziertere Moleküle, in unserem Falle etwa $S_8$, $S_9$, $S_{10}$ etc., der Grund hierfür wären. Diese schwierige Frage, die jüngst durch verchiedene Arbeiten wieder bedeutend an Interesse gewonnen hat, bedarf noch eingehender Untersuchungen und ich glaube, dass der Schwefel zunächst noch nicht die geeignete Substanz ist, ihre Lösung herbeizuführen. Die Raoultsche Methode scheint, so wie sie bisher angewandt ist, beim Schwefel nicht zum Resultat zu führen, wenigstens kann ich den bisherigen Untersuchungen[1]) meinen eignen Arbeiten zufolge wenig Beweiskraft beimessen.

Nach all dem muss ich bis auf weiteres bei der Behauptung stehen bleiben, dass ein Beweis für Moleküle $S_6$ fehlt; da unter Anwendung der Methode der Dichtebestimmung weder mehr- noch wenigeratomige Moleküle mit Ausnahme der Moleküle $S_2$ nachgewiesen sind, so ist $S_2$ als Ausdruck für das Schwefelmolekül zu betrachten.

---

[1]) E. Paternò und R. Nasini, über das Molekulargewicht des Schwefels, des Phosphors, des Broms und des Jods. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2153. 1888.

# Referate.

**54. Über die verhältnismässige Beständigkeit der Alkylbromide** von F. Lengfeld (Am. Chem. Journ. **11**, 40 bis 66. 1889). Es wurden Zersetzungsversuche von Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, tertiärem Butyl- und Äthylenbromid mit Natron, Kali, Ammoniak, Silbernitrat und einigen Säuren gemacht. Wegen der Unlöslichkeit der Bromide in Wasser geschehen alle Bestimmungen in alkoholischer Lösung. Die Versuche wurden nicht bei konstanter Temperatur ausgeführt, auch ist daher kein Versuch gemacht, die Form der Reaktionsgleichung, welche die der Vorgänge zweiter Ordnung sein muss, zu prüfen.

Die Ergebnisse mit Natron sind:

| Bromid | 1 | 2 | 4 | 7 | 14 | 28 | 63 Tage |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Äthyl | 18·1 | 28·7 | 38·0 | 46·5 | 69·1 | 81·2 | 89·0 |
| Propyl | 7·0 | 12·7 | 20·8 | 22·6 | 42·9 | 59·2 | 75·9 |
| Butyl | 6·4 | 11·3 | 18·3 | 20·1 | 37·2 | 54·9 | 71·6 |
| Isopropyl | 1·67 | 3·18 | 4·84 | 6·48 | 15·6 | 22·5 | 38·7 |
| Isobutyl | 2·60 | 4·20 | 5·74 | 9·28 | 17·6 | 24·6 | 39·3 |
| Isoamyl | 3·62 | 4·83 | 9·08 | 10·5 | 21·9 | 31·9 | 49·4 |
| Äthylen | 43·7 | 49·3 | 50·8 | 51·1 | 51·4 | 52·0 | 52·3 |
| Tert. Butyl | 85·3 | 87·4 | 87·9 | 88·3 | 92·7 | 89·1 | — |

Äthylenbromid wird schnell bis zur Hälfte zersetzt, und bleibt dann beständig. Die Ordnung der anderen Bromide ist: Äthyl, Propyl, Butyl, Isoamyl, Isobutyl und Isopropyl.

Die vorstehenden Versuche sind mit $^1/_{10}$-normalen Lösungen gemacht. Weitere mit $^1/_5$-Lösungen geben dieselbe Reihenfolge.

Ammoniak wirkt sehr langsam ein.

Kalilösungen geben sehr annähernd gleiche Zahlen wie Natron, so dass auch unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeiten nahezu gleich sind. Vergleichende Zersetzungsversuche mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure ergaben, dass die Säuren zwar im grossen und ganzen ähnlich wirken wie die Alkalien, die Versuchszahlen werden aber sehr durch die Einwirkung der Säuren auf den Lösungsalkohol entstellt.

Silbernitrat wirkt ziemlich schnell; die Reihenfolge ist für die sechs ersten Bromide, mit Ausnahme des Isopropylbromids, dieselbe wie für die Alkalien und Säuren.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde gleichfalls untersucht, wobei die Temperatur konstant gehalten und Geschwindigkeitskonstanten berechnet wurden. Das Wachstum derselben mit steigender Temperatur ist wie gewöhnlich ein sehr erhebliches. Die Kurven, welche die Beziehung zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstante darstellen, fallen, auf gleichen Massstab bezogen, für Äthyl-, Propyl- und Isopropylbromid ziemlich nahe zusammen; die Kurve für Äthylbromid weicht am meisten ab.

Der Einfluss der Konzentration ist bis $^1/_{20}$-normal veränderlich; von $^1/_{40}$ ab ist der Umsatz ziemlich genau umgekehrt proportional der Konzentration des Alkalis.

Bei Änderung des Lösungsmittels erwies sich kein einfacher Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Geschwindigkeit. Doch ist wahrscheinlich hier der Wassergehalt der benutzten Proben von allergrösstem Einfluss, so dass die Resultate nicht einfach vergleichbar sein dürften.

Schliesslich wurde festgestellt, dass bei nicht äquivalenten Mengen Bromid und Base äquivalente Überschüsse des einen oder des andern gleiche Einflüsse haben.

Der Verfasser hat das sehr reiche Zahlenmaterial, das er gesammelt hat, nicht genügend ausgenutzt. Denn die von ihm bei wechselnden Temperaturen beobachteten gleichzeitigen Umsetzungen werden nahe vergleichbar, wenn man aus ihnen die Funktion $\frac{x}{A-x}$ berechnet, weil der Einfluss der Temperatur bei allen annähernd gleich ist. Denn nimmt man an, dass letzteres der Fall ist, so wird $\frac{dx}{dt} = k.f(T)(A-x)^2$, wo $f(T)$ die gleiche Temperaturfunktion ist, und daher $\frac{x}{(A-x)} = A\,k\,f(T)\,t$. Da während des Versuches die gleichzeitig aufgestellten Proben gleiche Temperaturschwankungen erfahren haben, so ist $Af(T)t$ überall gleich, und die $\frac{x}{A-x}$ verhalten sich, wie die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten $k$. *W. O.*

---

**55. Die Lösungswärme von Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln und ihre Bedeutung für die Erklärung der Neutralisationswärme und die Theorie der Restverwandtschaft** von Sp. U. Pickering (Journ. Chem. Soc. 1888, S. 865 bis 878). Der Verfasser sucht nach einer Erklärung des Gesetzes der Thermoneutralität (die sich, wie Arrhenius gezeigt hat, aus der Dissociationstheorie ohne weitere Annahme ergiebt, worüber sich der Verfasser in dieser Zeitschr. **1**, 642. 1887 unterrichten kann), und kommt zu dem Schlusse, dass vielleicht die Lösungswärmen der einzelnen Salzatome eine additive Eigenschaft sein könnten. Die Differenzen der Lösungswärme der Salze $BA$ und $B'A$ in Wasser und in Alkohol müssten dann von einander um ebensoviel verschieden sein, wie die Differenzen der Lösungswärmen $BA'$ und $B'A'$.

Nun wurden folgende Lösungswärmen gefunden:

| | in Wasser | in Alkohol |
|---|---|---|
| $CaCl^2$ | 187·2 $K$ | 175·6 |
| $Li^2Cl^2$ | — 163·1 „ | 234·9 |
| $CaN^2O^6$ | 39·4 „ | 87·1 |
| $Li^2N^2O^6$ | — 6·6 „ | 93·1 |

Die beiden Werte, welche gleich sein sollten, sind 83·4 und 38·8, es ist also ein grosser Unterschied vorhanden. Es wurden ferner folgende Lösungswärmen in Wasser und in Alkohol bestimmt:

| | Wasser | Alkohol |
|---|---|---|
| $CaBr^2$ | 232·9 $K$ | 214·7 |
| $CaCl^2$ | 187·2 | 175·6 |
| $CaJ^2$ | 159·4 (?) | 198·3 (?) |

| | Wasser | Alkohol |
|---|---|---|
| $ZnCl^2$ | 152·2 | 97·7 |
| $LiCl$ | 81·6 | 117·4 |
| $NaC^2H^3O^2$ | 39·5 | 12·7 |
| $CaN^2O^6$ | 39·4 | 87·1 |
| $NaJ$ | 14·0 | 45·9 |
| $LiNO^3$ | 3·3 | 46·6 |
| $HgCl^2$ | —21·2 | 0·0 |
| $CaCl^2.6H^2O$ | —42·5 | —25·6 |
| $MgN^2O^6.6H^2O$ | —45·5 | 9·4 |
| $CaN^2O^6.4H^2O$ | —83·5 | —18·4 |

Die Lösungswärmen zeigen eine grobe Analogie, die Unterschiede sind aber sehr bedeutend.

Ferner wurden elementare Stoffe gelöst. Es ergaben sich folgende Werte:

| In | Jod | Brom | Schwefel |
|---|---|---|---|
| Benzol | —30·6 | — | —6·9 |
| Chloroform | —30·1 | —3·2 | —7·0 |
| Tetrachlormethan | —28·9 | —2·7 | —6·2 |
| Schwefelkohlenstoff | —25·0 | —0·6 | —4·7 |
| Chlorammoniumlösung | —15·4 | — | — |
| Alkohol | —8·6 | — | — |
| Äther | —7·7 | — | —15·0 |
| Jodkaliumlösung | —5·5 | — | — |
| Wasser | — | —7·5 | — |
| Bromkaliumlösung | — | +10·9 | — |

Der Verfasser findet, dass mit Rücksicht auf den grossen Experimentalfehler man die Lösungswärme der elementaren Körper in verschiedenen Lösungsmitteln als gleich ansehen kann. Beim Jod sind indessen entschieden zwei Werte vorhanden. Der Verfasser scheint nicht bemerkt zu haben, dass die vier ersten Lösungsmittel violette, die anderen braune Lösungen geben. In denselben ist aber nach den Versuchen von M. Loeb (**2**, 606. 1888) das Jod in zwei verschiedenen Molekularzuständen, und zwar in den violetten in kleineren Molekeln vorhanden, wozu der grössere Wärmeverbrauch gut stimmt. Überlegt man, dass der Zustand der indifferenten gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln ein vergleichbarer ist, wie die Darlegungen von van't Hoff gezeigt haben, so sieht man alsbald ein, dass die Überführung eines und desselben festen Stoffes in solche vergleichbare Zustände stets annähernd die gleiche Wärmemenge entwickeln oder verbrauchen muss. Und es wird jedesmal, wo die Voraussetzung nicht zutrifft, insbesondere also bei Salzen, deren Dissociation in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden ist, diese Gleichheit aufhören müssen.

Auf diesem Wege lassen sich also die vom Verfasser gefundenen Thatsachen begreifen und ihre Tragweite bestimmen, was mittelst der vom Verfasser bevorzugten unklaren Vorstellungen einer „Restaffinität", welche durch das Lösungsmittel gesättigt werden soll, allerdings schwer möglich sein wird. *W. O.*

---

56. **Das Gesetz der molekularen Attraktion** von Piers Bohl (Wied. Ann. **36**, 334—346. 1889). Es wird auf zwei Wegen eine Zustandsgleichung für Gase abgeleitet, welche auf der Annahme beruht, dass zwischen den Massenteilchen der Gase eine Anziehung nach irgend einer Potenz der Entfernung besteht. Die Gleichung ergiebt sich übereinstimmend sowohl aus kinetischen, wie aus thermodynamischen Betrachtungen. Die Gleichung wird angewendet erstens auf die Kompressionsversuche von Amagat über Kohlensäure, sodann auf solche von Roth über Ammoniak, Schwefeldioxyd und Äthylen, sowie auf die Versuche von Joule und Thomson über die Temperaturänderungen beim Ausströmen von Kohlensäure. Alle Rechnungen ergeben den Exponenten der Entfernungsfunktion sehr nahe gleich zwei, so dass für die molekulare Anziehung das Newtonsche Gesetz gleichfalls gültig erscheint. *W. O.*

---

57. **Über die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilberdampfes** von A. Schleiermacher (Wied. Ann. **36**, 346—358. 1889). Der Quecksilberdampf als einatomiges Gas gestattet eine Entscheidung über die verschiedenen Theorien, die aus kinetischen Betrachtungen für die Wärmeleitfähigkeit der Gase aufgestellt sind, da hier nur translatorische Energie in Frage kommt. Für den Wert $\frac{k}{\eta C_v}$, wo $k$ die Wärmeleitung, $\eta$ die innere Reibung und $C_v$ die spezifische Wärme bei konstantem Volum ist, giebt Boltzmann den Wert 2·5, O. E. Meyer 1·53. Experimentell wurde der Wert 3·15 gefunden, womit die letztere Theorie jedenfalls unvereinbar ist.

Es wird nun die Frage gestellt, ob bei der Wärmeleitung die gesamte oder nur die translatorische Energie der Molekeln übertragen wird. Auf Grund früherer Versuche mit Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ergiebt sich der obengenannte Quotient für die erste Annahme wechselnd, für die zweite ziemlich konstant zwischen 3·15 und 3·40; es wird also bei der Wärmeleitung sehr wahrscheinlich nur die Energie der fortschreitenden Bewegung übertragen. Bei anderen Gasen, wie Stickoxydul und Äthylen, scheint sich dagegen auch intramolekulare Energie zu beteiligen. *W. O.*

---

58. **Zur Anwendung des Dopplerschen Prinzipes auf leuchtende Gasmolekeln** von H. Ebert (Wied. Ann. **36**, 466—473. 1889). Durch die fortschreitenden Bewegungen der Gasmolekeln muss die Wellenlänge des von ihnen ausgehenden Lichtes für einen festen Punkt einerseits vergrössert, andererseits verkleinert werden, d. h. statt der bestimmten Wellenlängen entsteht eine Gruppe naheliegender Wellenlängen. Derartiges unhomogenes Licht kann aber nur bis zu einem bestimmten Wellenunterschied interferieren. Berechnet man den grössten Gangunterschied, unter welchem noch Interferenz möglich ist, nach den Annahmen der kinetischen Gastheorie, so findet man folgende Zahlen

| | Wasserstoff | Natrium | Quecksilber |
|---|---|---|---|
| ber. | 24610 | 44190 | 163800 |
| beob. | 64000 | 60000 | 150000 |

Unter beob. stehen die vom Verfasser realisierten Gangunterschiede, bei denen noch scharfe Interferenz beobachtet wurde. Sie sind zum Teil erheblich höher, als die möglichst günstig berechneten Zahlen.

Daraus schliesst der Verfasser, dass das Dopplersche Prinzip nicht auf leuchtende Molekeln angewendet werden könne. Es ist indessen schwer einzusehen, weshalb das nicht der Fall sein soll. Wird die Anwendbarkeit aber zugegeben, so scheint das Ergebnis verhängnisvoll für die kinetische Gastheorie zu sein.

Wenn der Referent auch die kinetische Gastheorie nicht um jeden Preis zu retten das Bedürfnis fühlt, so soll doch darauf hingewiesen werden, dass auch ohne Ausserdienstsetzung des Dopplerschen Prinzips die Erscheinung verständlich erscheint, wenn man das Leuchten der Gase nicht von leuchtenden Molekeln ausgehen lässt, sondern von den Vorgängen, welche im Moment der Kollision zweier Molekeln stattfinden. Auf diese würde die translatorische Geschwindigkeit der Molekeln nur in Ansehung der Intensität des Lichtes Einfluss haben. *W. O.*

---

**59. Die Änderungen des Fluorescenzvermögens mit der Konzentration** von B. Walter (Wied. Ann. **36**, 502—518. 1889). Der Verfasser hat früher (**2**, 551. 1888) gezeigt, dass das auf gleiche Menge fluorescierenden Stoffes bezogene Fluorescenzvermögen mit steigernder Verdünnung im allgemeinen zunahm. Es wird der Verlauf der Zunahme jetzt genauer dahin festgestellt, dass sie nur bis zu einer bestimmten Verdünnung hin stattfindet, darüber hinaus das Fluorescenzvermögen aber konstant bleibt. Zu den Versuchen diente eine ammoniakalische Lösung von Fluoresceïn mit überschüssigem Ammoniak. Die Zunahme bei konzentrierteren Lösungen ist anfangs stark und wird allmählich geringer. *W. O.*

---

**60. Über den Nachweis des Zerfalls von Molekulargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen** von B. Walter (Wied. Ann. **36**, 518—532. 1889). Aus dem vorstehenden Ergebnis folgert der Verfasser mit Recht, dass in den verdünnteren Lösungen, wo das Fluorescenzvermögen konstant geworden ist, gleichartige Molekeln existieren, die ihre Beschaffenheit mit weiterer Verdünnung nicht ändern. In den konzentrierten Lösungen existieren dagegen andere, und zwar wahrscheinlich zusammengesetztere Molekeln. Ob dieselben mit denen des entsprechenden festen Stoffes etwas zu thun haben, wie der Verfasser meint, erscheint fraglich.

Bei der Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der konzentrierteren Lösungen ergab sich, wie vorauszusehen, die Ungültigkeit des „Beerschen Gesetzes", dass dieselben der Konzentration proportional seien.

Dass die zusammengesetzteren Molekeln nicht etwa weniger, als die einfachen fluorescieren, sondern überhaupt nicht, geht daraus hervor, dass in verdünnten Lösungen Absorption und Fluorescenz einander entsprechen, in konzentrierten nicht.

Ähnliche Änderungen des Molekularzustandes mit steigender Verdünnung, mit entsprechender Änderung der Absorption, sind ferner auch bei den nichtfluorescierenden Lösungen von Eisenchlorid und Kupferchlorid zu beobachten.

Der zum Schluss gegebene vermeintliche Nachweis von grösseren Molekulargruppen in den konzentrierteren Lösungen von Fluoresceïn in Ammoniak, und ihrer Abwesenheit in verdünnteren Lösungen aus der Fällbarkeit der ersteren durch Säuren ist irrtümlich. Die beschriebenen Erscheinungen sind einfache Übersättigungserscheinungen und gestatten schon deshalb keine Schlüsse in dem gedachten Sinne, weil aus der Ausscheidung fester Stoffe aus Lösungen überhaupt

niemals Schlüsse über den Molekularzustand jener, solange sie in Lösung waren, gezogen werden können. *W. O.*

**61. Über den Beginn der Lichtemission glühender Metalle** von R. Emden (Wied. Ann. **36**, 214—235. 1889). H. F. Weber hat (Wied. Ann. **32**, 258. 1887) gezeigt, dass die älteren Angaben von Draper, nach welchen die Lichtaussendung bei steigenden Temperaturen mit roten Strahlen anfängt, um stetig zu Strahlen geringerer Wellenlänge überzugehen, unrichtig ist. Vielmehr sieht man zunächst eine farblose Helligkeit, „gespenstergrau", welche grüngelben Strahlen angehört, worauf bei beginnender Rotglut lichtes Rot auftritt. Der Verfasser untersuchte bei verschiedenen Metallen die Temperatur, bei welcher die erste Lichtentwickelung eintritt mit Hilfe von Thermoelementen, denen eine eingehende Voruntersuchung gewidmet wurde. Als bestes Element ergab sich hartes Eisen: Neusilber. Dieselben zeigten keine thermische Nachwirkung, doch musste jedes individuelle Element kalibriert werden, da verschiedene Stellen desselben Drahtes sich durchaus verschieden verhielten.

Die Ergebnisse der Messungen waren:

| | Temperatur der ersten Lichtentwickelung |
|---|---|
| Neusilber | 403° |
| Platin | 404° |
| Eisen | 405° |
| Messing | 405° |
| Palladium | 408° |
| Platin | 408° |
| Silber | 415° |
| Kupfer | 415° |
| Gold | 423° |

*W. O.*

**62. Dritter Bericht des Komitees für die Untersuchung der Elektrolyse in ihren chemischen und physikalischen Bedeutungen.** 1888. Der Bericht enthält Versuche von Lord Rayleigh, eine Änderung der Lichtgeschwindigkeit in von einem starken Strome durchflossenen Elektrolyten zu entdecken, welche resultatlos verliefen. Gladstone und Hibbert haben gleichfalls erfolglos die Elektrolyse von Legierungen zu erzielen versucht. Eine Untersuchung über die Leitung von Sulfiden wird dahin summarisiert, dass Sulfide von der Formel $\overset{I}{Me^2}S$ elektrolysiert werden, während solche von der Formel $\overset{II}{Me}S$ metallisch leiten. Ein Brief von Willard Gibbs über die Thermodynamik galvanischer Elemente ist weiter oben vollständig mitgeteilt. Richarz bestimmt das Maximum der Polarisation in verdünnter Schwefelsäure zu 2·5 Dan. Es folgt weiter eine Polemik zwischen Arrhenius und Armstrong, welche nur für diejenigen Interesse hat, welche sich für die „Theorie" der Elektrolyse des letzteren interessieren. In den weiteren Auslassungen des letzteren über die Dissociationstheorie findet man nicht mehr den unbedingten Widerspruch, der früher gegen dieselbe geltend gemacht wurde, sondern mehr die Betonung einer Reihe von Schwierigkeiten, die älteren Anschauungen mit den neueren der Dissociationstheorie in Übereinstimmung zu bringen. Die dort gemachte Parallelisierung des thermodynamisch beweisbaren

Raoultschen Gesetzes mit dem rein empirischen von Dulong und Petit ist unstatthaft.

Zum Schluss wird die Annahme, dass in galvanischen Elementen die chemische Energie völlig in elektrische Energie übergehe, trotz der vielen gegenteiligen Erfahrungen aufrecht zu halten versucht. „Da, um Faradays Worte zu brauchen, die Kräfte, welche chemische Affinität und Elektrizität genannt werden, eines und dasselbe sind, scheint a priori kein Einwand gegen W. Thomsons Gesetz vorhanden zu sein.“ Bei diesem Argument ist aber die unzulässige Gleichsetzung von Affinität und chemischer Wärmeentwicklung gemacht worden.

*W. O.*

---

**63. Chlorhydride des Benzidins und ihre Dissociation durch das Wasser** von P. Petit (C. r. **107,** 839—841. 1888). Für die Bildungswärme des normalen und des basischen Salzes des Benzidins wurden folgende Werte, bezogen auf festes Salz und gasförmigen Chlorwasserstoff, gefunden:

$$C^{12}H^{12}N^2 + 2HCl = C^{12}H^{12}N^2.H^2Cl^2 + 489\,K$$
$$C^{12}H^{12}N^2 + HCl = C^{12}H^2N^2.HCl + 270\,K$$

Das Monochlorhydrid löst sich mit $-75\,K$, so dass die mit vollständiger Zerlegung verbundene Auflösung des Dichlorhydrids in Wasser $-119\,K$ beanspruchen würde.

Löst man in Wasser wachsende Mengen des Dichlorhydrides auf, so werden bis 5·4 g im Liter für jedes Dezigramm 2·42 cal. (kleine Calorien) absorbiert. Über diese Menge hinaus gilt $q = 2\cdot 33\,(x + 1\cdot 03)$, wo $q$ die Wärmemenge und $x$ die Salzmenge in Dezigrammen ist. Gleichzeitig schlägt sich Monochlorhydrid nieder. Löst man das Dichlorhydrid in verdünnter Salzsäure, so wird eine immer kleinere Lösungswärme, von $-66\,K$ bis $-59\,K$, beobachtet; letztere Zahl ist als die wahre Lösungswärme anzusehen.

Entsprechende Ergebnisse wurden durch Fällen der Lösung mit neutralem Kaliumsulfat erhalten. Es fällt dabei unlösliches basisches Sulfat. Basisches Chlorhydrid ändert daher dabei die Acidität nicht, aus normalem wird die Hälfte der Säure in Freiheit gesetzt. Der Verf. fasst seine Ergebnisse dahin zusammen:

1. Bis die Konzentration 5·4 g im Liter erreicht, wird ein konstanter Bruchteil 0·034 des Salzes in Monochlorhydrid und freie Säure gespalten.

2. Bei höherer Konzentration scheidet sich Monochlorhydrid ab; die Menge $w$ des zerlegten Dichlorhydrids ist die Summe zweier Glieder, von denen eines konstant, nämlich $0\cdot 034 \times 5\cdot 4$, und das andere 0·081 des über 5·4 zugesetzten normalen Salzes ist.

*W. O.*

---

**64. Über die Bestimmung der Wärmeausdehnung bei hohen Temperaturen** von H. Le Chatelier (C. r. **107,** 862—864. 1888). Die Längenänderungen erwärmter Stäbe werden photographisch registriert, wobei für jedes Ende ein eigenes Objektiv dient. Porzellan zeigte zwischen 0° und 1000° eine konstante Ausdehnung von 0·0000036. Die anderen Zahlen für einige Metalle gebe ich nicht wieder, da der Verf. sie selbst für ganz vorläufige erklärt. *W. O.*

---

**65. Über die Verbindungen des Stickstoffdioxyds mit den Chlorrutheniten und über das Atomgewicht des Rutheniums** von A. Joly (C. r. **107,** 994 bis 997. 1888). Der Verfasser hat in der von Claus als $K^2RuCl^6$ angesprochenen

Verbindung Stickstoff und Sauerstoff gefunden und giebt ihm die Formel $RuCl^3(NO).2KCl$. Das Atomgewicht des Rutheniums ist von ihm kleiner gefunden worden, als es Claus angiebt. Unter Vorbehalt genauerer Bestimmungen nimmt er $Ru = 101 \cdot 5$ als wahrscheinlichsten Wert an. *W. O.*

---

**66. Verbrennungswärmen der Kampher und Borneole** von W. Luginin (C. r. **107**, 1005—1007. 1888). Rechter Laurineenkampher gab 14022 *K*, linker Matricariakampher 14140 *K*, also eine höhere Zahl. Inaktiver Kampher gab 14134 *K*. Borneol von Dryobalonops gab 14647 *K*. Camphol (Borneol) aus Valeriana gab 14725 *K* und inaktives Camphol (aus rechtem und linkem) 14738 *K*. Die physikalische Isomerie übt somit nur einen geringen Einfluss aus. *W. O.*

---

**67. Untersuchung der Verbrennungswärmen der Terpilene des Terpinhydrates und des wasserfreien Terpins** von W. Luginin (C. r. **107**, 1165 bis 1167. 1888).

| | |
|---|---|
| Inaktives Terpilen $C^{10}H^{18}O$ | 14677 *K* |
| Kautschinhydrat $C^{10}H^{18}O$ | 14751 „ |
| Aktives Terpilen $C^{10}H^{18}O$ | 14763 „ |
| Borneol (synthetisch aus Camphen) | 14709 „ |
| Terpan aus Eucalyptol (flüssig) | 14601 „ |
| Terpinhydrat, $C^{10}H^{6}.2H^2O + H^2O$ | 14544 „ |

*W. O.*

---

**68. Experimentelle Bestätigung der Methode von Ch. Soret zur Messung der Brechungskoeffizienten zweiaxiger Krystalle** von L. Perrot (C. r. **108**, 137—138. 1889). Die Methode ist (**2**, 768) für beliebige Flächen anwendbar und enthält, den 2 Maximis und 2 Minimis des Grenzwinkels der totalen Reflexion entsprechend die drei Hauptbrechungskoeffizienten und einen zufälligen Wert. Es wurden 7 Flächen theilweise zufällig, teilweise parallel einer Axe geschliffen; sie gaben an einem Refraktometer von Liebisch die drei Brechungskoeffizienten auf 1—2 Einheiten der vierten Dezimale übereinstimmend. *W. O.*

---

**69. Über die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salze** von L. Poincaré (C. r. **108**, 138—141. 1889). Enthalten geschmolzene Nitrate eine Spur Silbernitrat, so sind Silberelektroden in denselben unpolarisierbar. Es wurden mit solchen Elektroden Gemenge von Kalium- und Silbernitrat untersucht, wobei sich ergab, dass die Leitfähigkeit des Gemenges gleich der Summe der auf das Volum berechneten Leitfähigkeiten der Bestandteile ist.

Auch wurde Ammoniumnitrat untersucht. Die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Nitrate sind verschieden, sie scheinen aber sehr nahe umgekehrt proportional der Dichte zu sein. *W. O.*

---

**70. Ein Versuch, die Frage nach der Richtung und Geschwindigkeit des elektrischen Stromes betreffend** von E. L. Nichols und W. S. Franklin (Amer.

Journ. of. Sc. (3) **37,** 103—109. 1889). Von Foeppl ist (Wied. Ann. **27,** 410) mit negativem Erfolge der Versuch gemacht worden, ob ein galvanischer Strom, der durch eine Spule geht, auf eine Magnetnadel verschieden wirkt, je nachdem die Spule ruht, oder um ihre Axe gedreht wird. Wäre der elektrische Strom in der Spule eine einseitige Bewegung von unendlicher Geschwindigkeit, so müsste sich ein Einfluss der Drehung geltend machen. Die Verfasser wiederholen den Versuch mit verfeinerten Hilfsmitteln, indem sie eine doppelte Spule mit entgegengesetzter Stromrichtung, und Wechselströme anwenden. Auch sie erhielten keinen Einfluss, obwohl die Drehungen auf 380 in der Sekunde gesteigert wurden. Fände eine einseitige Bewegung statt, so müsste ihre Geschwindigkeit grösser als $90 \times 10^9$ cm sein. *O. W.*

---

**71. Über die verhältnismässige Dichte von Wasserstoff und Sauerstoff** von Lord Rayleigh (Ch. N. **57,** 73. 1888). Zur Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs wurde in demselben Ballon von etwa 1·8 l Inhalt sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff gewogen. Ersteren rein zu erhalten, erwies sich als äusserst schwierig, doch glaubt der Verfasser, dass es ihm schliesslich dadurch gelungen ist, dass er denselben aus einer vollkommen in Glas eingeschmolzenen Smeeschen Zelle, in welcher wiederholt ein Vakuum hergestellt wurde, entwickelte. Das reduzierte Gewicht des Wasserstoffs war 0·15802, das des Sauerstoffs 2·5186 g. Die Zahlen müssen indessen noch dafür korrigiert werden, dass bei der Wägung des leeren Ballons sein Volum und daher sein Auftrieb infolge des äusseren Luftdruckes zu klein waren. Direkte Versuche ergaben eine Zusammendrückung um 0·0004; die wahren Gewichte sind 0·15860 und 2·5192. Verbindet man dies Ergebnis mit dem von Scott (Proc. Roy. Soc. **42,** 396. 1887), dass 1 Mol. Wasserstoff sich mit 1·9963 Vol. Sauerstoff verbinden, so folgt für das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 15 \cdot 912$. *W. O.*

---

**72. Über die Beständigkeit der Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die Lösungen von Metallchloriden** von Th. W. Richards (Chem. News. **57,** 16—17. 1888). Der Verfasser hat, offenbar unbekannt mit den älteren thermochemischen Arbeiten, festgestellt, dass bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Metallchloriden und Silbernitrat stets die gleiche Wärmeentwicklung, 161·7 *K* für ein Äquivalent im Mittel, eintritt, wie das infolge des Hessschen Gesetzes der Thermoneutralität sein muss.

Eine ähnliche Arbeit von J. W. Fay (Ch. N. **57,** 36. 1888) bezieht sich auf die Fällung von Sulfaten mit Chlorbaryum. Es werden etwas verschiedene Resultate erhalten, insbesondere geben die Sulfate der dreiwertigen Metalle, *Al*, *Fe* und *Cr*, grössere Wärmetönungen, was sich aus den Zahlen von Thomsen gleichfalls ableiten lässt. Hierauf weist Pickering (Ch. N. **57,** 75. 1888) hin. *W. O.*

---

**73. Über gewisse mechanische Eigenschaften der Metalle mit Bezug auf das Gesetz von Mendelejew** von W. Ch. Roberts-Austen (Chem. N. **57,** 133—134. 1888). Der Einfluss geringer Beimengungen (0·2 Proz.) fremder Metalle auf die Festigkeit des Goldes gegen Zerreissen wird vom Verfasser dahin formuliert, dass alle Elemente von grossem Atomvolum die Festigkeit stark beeinträch-

tigen, solche, deren Atomvolum dem des Goldes annähernd gleich ist, sie fast unbeeinflusst lassen, während solche von kleinerem Atomvolum sie vermehren.

*W. O.*

---

**74. Wirkung des Chlors auf die elektromotorische Kraft eines Voltaschen Elements** von G. Gore (Chem. N. **57,** 184. 1888). Die elektromotorische Kraft eines Elements Magnesium-Platin in Wasser ändert sich auf Zusatz von 1 : 17612 Milliontel Chlor (in Wasser gelöst) nicht, wohl aber in merklichem Grade auf Zusatz von 1 : 17800 Milliontel Chlor in sehr merklicher Weise, und wächst auf weiteren Zusatz von Chlor. Ähnliche Wirkungen bringen andere Stoffe hervor, doch erst in grösserer Menge.

In einer späteren Mitteilung (ib. **57,** 254. 1888) werden die geringsten Mengen anderer Stoffe bestimmt, welche einen merklichen Einfluss auf die elektromotorische Kraft desselben Elementes haben; sie sind:

| | |
|---|---|
| $KCl$ | 1 : 4000 |
| $KClO^3$ | 1 : 5000 |
| $HCl$ | 1 : 550000 |

Eine dritte Notiz giebt (ib. **58,** 3. 1888) die Zahlen für ein Zink-Platin-Element

| | |
|---|---|
| $KJO^3$ | 1 : 450 |
| $KBrO^3$ | 1 : 360 |
| $KClO^3$ | 1 : 240 |
| $KJ$ | 1 : 16000 |
| $KBr$ | 1 : 67000 |
| $KCl$ | 1 : 700000 |
| $J$ | 1 : 3300000 |
| $Br$ | 1 : 80000000 |
| $Cl$ | 1 : 1280000000 |

Der Verfasser schliesst, dass die erforderliche Menge um so kleiner ist, je grösser die chemische Energie des Stoffes ist.

Bei Änderung des Gehaltes wurden für die Änderung der elektromotorischen Kraft (ib. **58,** 15. 1888) verschiedene Kurven erhalten, welche für die Stoffe charakteristisch scheinen.

Mit verschiedenen anderen Metallen an Stelle des Zinks wurden (ib. **58,** 51. 1888) verschiedene Wirkungen erhalten; die Reihenfolge der Metalle änderte sich nach der Natur des zugesetzten Stoffes. *W. O.*

---

**75. Bemerkung über die relativen Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff** von J. P. Cooke und Th. W. Richards (Ch. N. **58,** 52—53. 1888). Die Berücksichtigung des von Lord Rayleigh hervorgehobenen Einflusses des äusseren Druckes auf die Ergebnisse von Gaswägungen ändert die von den Verfassern (siehe **3,** 141) erhaltene Zahl auf $O = 15 \cdot 869$. *W. O.*

---

**76. Über die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs in Gegenwart von Platin** von St. Cooke (Chem. N. **58,** 103—106. 1888). Es wurden einseitig geschlossene Glasröhren mit Wasserstoff gefüllt, und nachdem in sie ein gleich langer

Streifen platinierten Platinblechs gebracht war, dieselben in verschiedene Lösungen gesetzt, so dass der Wasserstoff auf letztere wirken konnte. Unter solchen Umständen werden folgende Stoffe reduziert.

Salpetersäure wirkt (spez. G. 1·42) sehr schnell, verdünntere langsamer, normale bei gewöhnlicher Temperatur fast unmerklich, bei 100° aber schnell, ebenso verdünntere bis $^1/_{64}$-normal. Es wird Ammoniak und salpetrige Säure gebildet. Nitrate werden gleichfalls reduziert und riechen bald nach Ammoniak.

Chlor, Brom, Jod bilden Halogenwasserstoff. $HOCl$, $KClO^3$ wird zu $KCl$ reduziert; $KClO^4$ zeigt keine Wirkung.

Schwefelsäure (konzentriert) giebt langsam schwefelige Säure.

Permanganate werden ziemlich langsam reduziert, angesäuerte Lösungen von Kaliumbichromat ziemlich schnell, desgleichen Ferrisalze, Mercurisalze und Ferricyanide.

Wenn Stickoxyd und Wasserstoff im Verhältnis $2\,NO + H^2$ gemengt wurden, so bewirkte das Platin die glatte Bildung von Stickoxydul und Wasser, $N^2O + H^2O$. Bei Überschuss von Wasserstoff entstanden weisse Nebel, und unter starker Wärmeentwickelung bildete sich Ammoniak und Hydroxylamin: $2\,NO + 4\,H^2 = NH^3O + NH^3 + H^2O$. Der Vorgang verläuft sehr schnell.

Stickstoffoxyd wird bei Gegenwart von Platin durch Kohlenoxyd zu Oxydul oder Stickstoff reduziert, ebenso durch Ammoniak. Stickstoffoxydul wird durch Wasserstoff, Kohlenoxyd und Ammoniak gleichfalls reduziert. *W. O.*

---

77. **Wellenlängen metallischer Spektra im Ultraviolett** von J. Trowbridge und W. C. Sabine (Ch. N. **58**, 237 und 247. 1888). Mittelst eines konkaven Spiegelgitters wurde das Spektrum erzeugt und photographisch fixiert. Die Wellenlängen wurden bestimmt, indem auf derselben Platte Linien aus dem ersten und dem zweiten Spektrum erzeugt wurden. Die photographische Platte war cylindrisch gebogen, so dass jeder Punkt derselben im Brennpunkte des Gitters war. So konnten alle Winkelmessungen durch Längenmessungen ersetzt werden.

Es werden Messungen mit Kupfer mitgeteilt. Der Vergleich mit den Bestimmungen von Hartley und Adeney, sowie von Liveing und Dewar ergiebt Unterschiede, welche fast bis zu zwei Einheiten ($10^{-10}$ Meter) gehen, ein Umstand, welcher für die neuerdings vielfach erörterten Beziehungen zwischen den verschiedenen Spektren wohl zu beachten ist. *W. O.*

---

78. **Über die spezifische Wärme der Gase bei konstantem Volum** von J. Joly (Chem. N. **58**, 271. 1888). Mittelst eines Dampfkalorimeters (Proc. Roy. Soc. **41**, 352) wurde die spezifische Wärme zweier kupferner Hohlkugeln verglichen, von denen die eine unverändert blieb, während die andere abwechselnd luftleer, und mit Luft unter starkem Druck (16 bis 18 m Quecksilber) gefüllt war. Die spezifische Wärme der Luft ergab sich zu 0·1770 unabhängig vom Druck. Die Ergebnisse sind vorläufige und sollen späterhin geprüft, event. berichtigt werden. *W. O.*

---

# Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.

Von

**W. Ostwald.**

(Fortsetzung.)

15. Geometrische Isomerie. Die von van't Hoff und Le Bel aufgestellte Hypothese von der tetraëdrischen Anordnung der vier Valenzen am Kohlenstoffatom hat in neuester Zeit von J. Wislicenus[1]) eine Vertiefung und Erweiterung erfahren, durch welche eine grosse Anzahl bis dahin unverstanden gebliebener Erscheinungen auf die glücklichste Weise als notwendige oder wahrscheinliche Folgen einfacher und anschaulicher Grundannahmen dargestellt werden konnten. Aus diesen Annahmen lassen sich nun auch in Bezug auf die Unterschiede, welche die Leitfähigkeiten isomerer Verbindungen zeigen müssen, bestimmte Schlüsse ziehen, deren Prüfung an der Erfahrung wieder rückwärts Licht auf die Zweckmässigkeit jener Hypothesen werfen musste.

Ich verdanke der Güte meines verehrten Freundes Wislicenus eine Anzahl von entsprechenden Präparaten, aus deren Untersuchung sich folgendes ergab:

Tab. 42. Crotonsäure, $\frac{CH^3}{H} > C = C < \frac{COOH}{H}$.

$\mu_\infty = 357.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 4·38 | 1·225 | 0·00204 |
| 16 | 6·27 | 1·760 | 0·00199 |
| 32 | 8·91 | 2·510 | 0·00203 |
| 64 | 12·62 | 3·54 | 0·00205 |
| 128 | 17·78 | 4·98 | 0·00206 |
| 256 | 25·00 | 7·01 | 0·00210 |
| 512 | 34·60 | 9·69 | 0·00205 |
| 1024 | 47·52 | 13·32 | 0·00200 |

$K = 0·00204$

[1]) Abh. der. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 1. 1887.

Tab. 43. Isocrotonsäure, $\frac{H}{CH^3} > C = C < \frac{COOH}{H}$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 8 | 5·897 | 1·652 | 0·00347 |
| 16 | 8·205 | 2·300 | 0·00338 |
| 32 | 11·27 | 3·16 | 0·00332 |
| 64 | 15·51 | 4·35 | 0·00309 |
| 128 | 21·33 | 5·98 | 0·00297 |
| 256 | 29·29 | 8·21 | 0·00287 |
| 512 | 40·39 | 11·31 | 0·00282 |
| 1024 | 55·51 | 15·56 | 0·00280 |

$K = 0·00360$

Bekanntlich giebt es bisher kein Mittel, die Isocrotonsäure frei von Crotonsäure darzustellen, indem bei jeder Destillation etwas von der ersteren in die letztere übergeht. Von diesem Umstande rührt die starke Abnahme der Konstanten her, die bei reinen Stoffen nicht eintritt und ein charakteristisches Merkmal von Gemengen ist. Die der reinen Isocrotonsäure zukommende Konstante muss daher höher, als 0·00347 liegen; vielleicht ist der schätzungsweise angegebene Wert $K = 0·00360$ noch zu niedrig.

Jedenfalls ist Isocrotonsäure merklich stärker, als Crotonsäure. Die Konstitution der beiden Stoffe fasst Wislicenus so auf, dass bei der Crotonsäure Methyl und Carboxyl auf derselben Seite, bei der Isocrotonsäure dagegen auf verschiedenen Seiten des von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gebildeten Systems sich befinden, wie das die nachstehenden Formeln veranschaulichen:

$$\text{Crotonsäure}\quad \begin{array}{c} H-C-CH^3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}\;;\quad \text{Isocrotonsäure}\quad \begin{array}{c} CH^3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}.$$

Im ersten Falle stehen sich also Methyl und Carboxyl näher, als im zweiten. Da nun im allgemeinen Methyl positiver ist, als Wasserstoff, so muss Crotonsäure schwächer sein, als Isocrotonsäure, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Ein zweites derartiges Beispiel bieten Tiglin- und Angelicasäure. Erstere habe ich von Herzig in Wien erhalten, die zweite von Wislicenus.

Tab. 44. Tiglinsäure, $C^4H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 6·149 | 1·733 | 0·000956 |
| 64 | 8·655 | 2·438 | 0·000952 |
| 128 | 12·21 | 3·440 | 0·000958 |

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 17·16 | 4·480 | 0·000962 |
| 512 | 24·04 | 6·775 | 0·000962 |
| 1024 | 33·31 | 9·390 | 0·000950 |

$K = 0·000957$

Tab. 45. Angelicasäure, $C^4H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 13·96 | 3·94 | 0·00505 |
| 64 | 19·48 | 5·48 | 0·00493 |
| 128 | 27·36 | 7·71 | 0·00503 |
| 256 | 37·95 | 10·69 | 0·00500 |
| 512 | 52·47 | 14·80 | 0·00502 |
| 1024 | 71·88 | 20·20 | 0·00499 |
| 2048 | 97·21 | 27·40 | 0·00505 |

$K = 0·00501$

Die beiden Säuren wandeln sich ähnlich wie die beiden Crotonsäuren ineinander um, sie stehen also sehr wahrscheinlich in demselben Verhältnis, wie diese beiden. Darnach spricht die grössere Leitfähigkeit der Angelicasäure dafür, dass ihr die Struktur

$$\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ CH^3 \end{matrix}$$

und der Tiglinsäure die Struktur

$$\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ CH^3 \end{matrix}$$

zukommt; zu gleicher Ansicht ist auf Grundlage eben abgeschlossener Untersuchungen in seinem Laboratorium J. Wislicenus nach mündlicher Mitteilung gelangt. Indessen fällt eines auf. Der Unterschied zwischen den beiden Crotonsäuren ist nicht gross; das Verhältnis der Konstanten ist kleiner als 1 : 2. Dagegen ist das entsprechende Verhältnis bei Angelica- und Tiglinsäure 1 : 5. Während also in den meisten Fällen analoge Konstitutionsänderungen gleiche Verdünnungsverhältnisse bewirken, findet hier eine starke Abweichung statt. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass in der That die beiden Veränderungen nicht ganz analog sind. Der Schluss wird dadurch unterstützt, dass die Tiglinsäure, wie zu erwarten, etwas schwächer ist, als die homologe, um $CH^2$ ärmere Crotonsäure, während dagegen die Angelicasäure nicht nur stärker als die Crotonsäure, sondern auch unzweifelhaft stärker als die Isocrotonsäure ist, selbst wenn deren Konstante noch zu klein geschätzt sein sollte.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen bieten sich ungezwungen die räumlichen Vorstellungen dar. Die beiden an den doppelt gebundenen

Kohlenstoffatomen plansymmetrisch gelagerten Methylgruppen der Angelicasäure kommen sich sozusagen in den Weg und drehen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome um ihre gemeinsame Axe so gegeneinander, dass ihre Schwerpunkte sich näher stehen, als bei freier Lage. Da nun Kohlenstoff ein stark negatives Element ist, so werden dadurch die sauren Eigenschaften gesteigert und die Angelicasäure zeigt demgemäss eine grössere Leitfähigkeit, als nach den Analogieen unmittelbar zu erwarten war.

Einen weiteren Fall ähnlicher Verschiedenheiten bieten die beiden $\alpha$-Chlorcrotonsäuren dar, von welchen mir Wislicenus gleichfalls Proben gegeben hat. Die Leitfähigkeiten sind:

Tab. 46. $\alpha$-Chlorcrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$.
$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 35·75 | 10·01 | 0·0695 |
| 32 | 49·68 | 13·92 | 0·0704 |
| 64 | 68·40 | 19·20 | 0·0713 |
| 128 | 92·58 | 25·97 | 0·0712 |
| 256 | 123·9 | 34·76 | 0·0724 |
| 512 | 161·6 | 45·32 | 0·0733 |
| 1024 | 203·7 | 57·03 | 0·0739 |

$K = 0·072$

Tab. 47. $\alpha$-Isocrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$.
$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 52·30 | 14·67 | 0·158 |
| 32 | 71·58 | 20·08 | 0·158 |
| 64 | 96·45 | 27·04 | 0·155 |
| 128 | 128·0 | 35·88 | 0·157 |
| 256 | 166·0 | 46·51 | 0·158 |
| 512 | 208·3 | 58·42 | 0·158 |
| 1024 | 250·7 | 70·16 | 0·162 |

$K = 0·158$

Dasselbe Verhältnis, wie bei beiden Crotonsäuren, zeigt sich bei ihren $\alpha$-Chlorsubstitutionsprodukten: die Isoverbindung ist entsprechend der grösseren Entfernung des Methyls stärker, als die normale. Auch ist das Verhältnis der Konstanten annähernd das gleiche (1:2) in beiden Fällen.

Durch den Eintritt des Chlors sind die Konstanten beider Verbindungen erheblich grösser geworden; das Verhältnis ist etwa 1:36. Bei der Essigsäure bewirkt eine gleiche Substitution aber eine Vergrösserung wie 1:86. Worauf dieser Unterschied beruht, kann ich noch nicht angeben.

Die mir gleichfalls von Wislicenus mitgeteilten β-Chlorcrotonsäuren, deren Formeln

$$\begin{matrix} CH^3 \\ Cl \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl \\ CH^3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$$

β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure

sind, ergaben mir endlich:

Tab. 48. β-Chlorcrotonsäure.
$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 16·71 | 4·68 | 0·0144 |
| 32 | 23·40 | 6·55 | 0·0144 |
| 64 | 32·71 | 9·17 | 0·0145 |
| 128 | 45·15 | 12·66 | 0·0143 |
| 256 | 62·20 | 17·43 | 0·0144 |
| 512 | 84·73 | 23·72 | 0·0144 |
| 1024 | 113·4 | 31·77 | 0·0143 |

$K = 0·0144$

Tab. 49. β-Chlorisocrotonsäure.
$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 13·52 | 3·79 | 0·00934 |
| 32 | 19·02 | 5·33 | 0·00939 |
| 64 | 26·69 | 7·48 | 0·00946 |
| 128 | 37·15 | 10·41 | 0·00945 |
| 256 | 51·52 | 14·43 | 0·00951 |
| 512 | 70·72 | 19·81 | 0·00956 |
| 1024 | 95·69 | 26·81 | 0·00960 |

$K = 0·00947$

Während alle vorbesprochenen Säuren Verhältnisse zeigten, welche sich mit den Annahmen über ihre räumliche Anordnung in guter Übereinstimmung befinden, macht sich hier ein Gegensatz geltend. Die β-Chlorisocrotonsäure sollte stärker sein, als die β-Chlorcrotonsäure, ist aber etwas schwächer. Ein Irrtum in der Bestimmung der Konstitution beider Stoffe scheint ausgeschlossen zu sein,[1]) ebenso habe ich mich durch Untersuchung anderer Proben überzeugt, dass eine Verwechselung der Präparate nicht eingetreten war, es liegt also ein thatsächlicher Widerspruch vor.

Im übrigen sind beide Säuren, der β-Stellung des Chloratoms zufolge, weit schwächer als ihre α-Isomeren. Das Verhältnis der Konstanten ist bei Croton- und β-Chlorcrotonsäure 1 : 7, bei Isocroton- und β-Chloriso-

[1]) Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 42. 1887.

crotonsäure 1:26. Wenn Croton- und β-Chlorisocrotonsäure, und ebenso Isocroton- und β-Chlorcrotonsäure einander entsprächen, so betrügen die Verhältnisse 1:4·6 und 4·0, würden sich also nahe kommen. Zwischen Propion- und β-Jodpropionsäure ist das Verhältnis 1:6·6, nähert sich also dem zwischen Croton- und β-Chlorcrotonsäure.

Aus den beiden β-Verbindungen entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht Tetrolsäure, $CH^3 - C \equiv C - COOH$. Obwohl Chlorwasserstoff selbst eine sehr stark saure Verbindung ist, bedingt der Austritt seiner Elemente aus den β-Chlorcrotonsäuren nicht etwa eine Verminderung, sondern im Gegenteil eine sehr bedeutende Verstärkung der sauren Eigenschaften. Ich verdanke das untersuchte Präparat gleichfalls J. Wislicenus.

Tab. 50. Tetrolsäure, $C^3H^3.COOH$.

$\mu_\infty = 361$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 88·6 | 24·5 | 0·249 |
| 64 | 118·2 | 32·8 | 0·250 |
| 128 | 153·7 | 42·6 | 0·247 |
| 256 | 193·4 | 53·5 | 0·240 |
| 512 | 235·7 | 65·4 | 0·241 |
| 1024 | 275·8 | 76·4 | 0·242 |
| 2048 | 308·5 | 85·6 | 0·249 |

$K = 0·246$

Die Konstante ist rund zwanzigmal grösser, als die der um $HCl$ reicheren Säuren und übertrifft auch noch erheblich die der in der α-Stelle gechlorten Crotonsäuren. Dies bemerkenswerte Verhalten, das indessen nicht allein dasteht, zeigt besonders deutlich die stark positive Natur des Wasserstoffs und den hochgradig negativen Charakter des Kohlenstoffs; die Säure ist deshalb so stark, weil aller Wasserstoff aus der Nähe des Carboxyls entfernt ist: $CH^3 - C \equiv C - COOH$.

16. Benzoësäure und Oxybenzoësäuren. Die Untersuchung dieser Körpergruppe bot besonderes Interesse durch die Mannigfaltigkeit der Abkömmlinge und die zahlreichen Isomerieen und hat in der That zu Ergebnissen allgemeineren Charakters geführt.

Tab. 51. Benzoësäure, $C^6H^5.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 21·39 | 6·00 | 0·00598 |
| 128 | 29·70 | 8·38 | 0·00598 |
| 256 | 42·20 | 11·69 | 0·00604 |
| 512 | 57·61 | 16·16 | 0·00605 |
| 1024 | 78·94 | 21·61 | 0·00583 |

$K = 0·00600$

Benzoësäure ist infolge des negativen Phenyls um das 3·3fache stärker, als Essigsäure ($K = 0{\cdot}0018$), dagegen ist sie schwächer, als Ameisensäure.

Wird ein Hydroxyl eingeführt, so entstehen drei isomere Säuren von ungemein verschiedener Leitfähigkeit.

Tab. 52. Salicylsäure, $C^6H^4(OH)COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 80·1 | 22·4 | 0·101 |
| 128 | 107·9 | 30·2 | 0·102 |
| 256 | 141·9 | 39·8 | 0·102 |
| 512 | 181·7 | 50·8 | 0·102 |
| 1024 | 224·1 | 62·8 | 0·103 |

$K = 0{\cdot}102$

Durch den Eintritt des Orthohydroxyls ist die Konstante 17mal grösser geworden, als die der Benzoësäure. Der Einfluss ist viel bedeutender, als der, welchen die Hydroxylierung bei den Säuren der Fettreihe ausübt, denn derselbe beträgt nur 7·5 bis 10 für die $\alpha$-, und 2·3 für die $\beta$-Stellung.

Tab. 53. *m*-Oxybenzoësäure.

$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 18·18 | 5·09 | 0·00852 |
| 64 | 25·67 | 7·19 | 0·00870 |
| 128 | 35·75 | 10·01 | 0·00868 |
| 256 | 49·36 | 13·83 | 0·00867 |
| 512 | 67·90 | 19·04 | 0·00874 |
| 1024 | 91·63 | 25·70 | 0·00869 |

$K = 0{\cdot}00867$

Tab. 54. *p*-Oxybenzoësäure.

$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 10·57 | 2·79 | 0·00284 |
| 64 | 14·83 | 4·15 | 0·00281 |
| 128 | 21·01 | 5·89 | 0·00288 |
| 256 | 29·35 | 8·22 | 0·00288 |
| 512 | 40·87 | 11·45 | 0·00289 |
| 1024 | 56·25 | 15·68 | 0·00285 |

$K = 0{\cdot}00286$

Die Änderung, welche das Meta-Hydroxyl hervorbringt, ist unbeträchtlich; die Konstante ist um das 1·45fache gestiegen. In der Para-Stellung dagegen bewirkt das Hydroxyl, wie schon früher hervorgehoben wurde, eine Schwächung der Säure; die Konstante beträgt weniger, als die Hälfte von der der Benzoësäure.

Die gleichen Einflüsse nun, welche die einzeln eintretenden Hydroxyle üben, machen sich in derselben Weise geltend, wenn mehrere derselben ihre Wirkung gleichzeitig bethätigen. Ich habe durch ein Zusammentreffen günstiger Umstände sämtliche bekannten mehrfach hydroxylierten Benzoësäuren, nämlich sechs Dioxy- und drei Trioxyverbindungen untersuchen können, an welchen überall die gleiche Wirkungsweise zu erkennen war.

Die beiden Oxysalicylsäuren von der Stellung $COOH:OH:OH = 1:2:3$ und $1:2:5$ waren mir von Wislicenus mitgeteilt worden. Es waren Originalpräparate von A. K. Miller,[1] die sich allerdings schwach bräunlich gefärbt hatten, sich aber völlig klar in Wasser lösten. Da sie, wie alle Oxybenzoësäuren, welche Hydroxyl ausserhalb der Orthostelle enthalten, sich mit Phenolphtaleïn nicht titrieren lassen, so wurde ausnahmsweise die Lösung aus gewogenen Mengen Substanz und Wasser bereitet.

Tab. 55. Oxysalicylsäure 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 356.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 84·1 | 23·6 | 0·114 |
| 128 | 112·5 | 31·6 | 0·114 |
| 256 | 147·0 | 41·3 | 0·113 |
| 512 | 187·0 | 52·6 | 0·114 |
| 1024 | 230·0 | 64·7 | 0·116 |
| 2048 | 270·4 | 76·0 | 0·117 |

$K = 0·114$

Die Säure ist als *m*-Oxysalicylsäure stärker als Salicylsäure, das Verhältnis der Konstanten, 1·1 ist aber etwas kleiner, als das zwischen Benzoë- und *m*-Oxybenzoësäure 1·44. Es entspricht dies der allgemeinen Regel, dass die gemeinsame Wirkung zweier Substituenten meist etwas weniger austrägt, als dem Produkt beider Verhältniszahlen entspricht.

Das gleiche macht sich bei der Oxysalicylsäure $1:2:5$ geltend.

Tab. 56. Oxysalicylsäure 1 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 80·49 | 22·6 | 0·103 |
| 128 | 108·9 | 30·6 | 0·105 |
| 256 | 143·7 | 40·4 | 0·107 |
| 512 | 183·7 | 51·6 | 0·107 |
| 1024 | 227·1 | 63·9 | 0·110 |
| 2048 | 269·4 | 75·6 | 0·113 |

$K = 0·108$

[1] Lieb. Ann. **220**, 113. 1883.

Auch bei dieser Säure befindet sich ein Hydroxyl in der Ortho- und eines in der Metastellung, also in gleicher Lage zum Carboxyl, in verschiedener gegeneinander. Ebenso wie die entsprechenden beiden Nitrosalicylsäuren[1]) zeigt die Verbindung die grössere Konstante, welche die wirkenden Substituenten in benachbarter Stellung enthält. Der Salicylsäure ist auch diese Verbindung noch deutlich überlegen.

Zwei weitere Oxysalicylsäuren entstehen bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin unter Druck; sie haben die Stellungen 1:2:4 und 1:2:6. Ich habe Originalpräparate des Entdeckers Senhofer[2]) untersuchen können, welche ich v. Barth in Wien verdanke; die Säure 1:2:6 habe ich ausserdem durch Kochen von Resorcin mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kali[3]) hergestellt; sie gab völlig dieselben Resultate, wie die mit kohlensaurem Ammon gewonnene.

Tab. 57. $\alpha$-Resorcylsäure, 1:2:4.

$\mu_\infty = 356.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 58·6 | 16·46 | 0·0510 |
| 128 | 80·3 | 22·55 | 0·0513 |
| 256 | 108·2 | 30·40 | 0·0518 |
| 512 | 142·5 | 40·0 | 0·0519 |
| 1024 | 181·7 | 50·9 | 0·0515 |

$K = 0·0515$

Bei der $\alpha$-Resorcylsäure steht das zweite Hydroxyl in der Parastellung zum Carboxyl. Ebenso wie $p$-Oxybenzoësäure nur halb so stark ist, wie Benzoësäure, zeigt die $\beta$-Resorcylsäure annähernd eine halb so grosse Konstante, wie Salicylsäure, doch ist wiederum die Wirkung des zweiten Hydroxyls ein wenig abgeschwächt.

Tab. 58. $\beta$-Resorcylsäure, 1:2:6.

$\mu_\infty = 356.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ |
|---|---|---|
| 64 | 285 | 80·0 |
| 128 | 308 | 86·7 |
| 256 | 326 | 91·5 |
| 512 | 338 | 94·9 |
| 1024 | 347 | 97·4 |

$K = 5·0$

Bei der $\beta$-Resorcylsäure stehen beide Hydroxyle in der Orthostellung zum Carboxyl. Demgemäss ist die Säure ungemein stark; sie steht den

[1]) Diese Zeitschr. 1, 61. 1887.

[2]) Wien. Ak. Ber. 80, 504. 1879.

[3]) Ber. 18, 1985 1885.

starken Mineralsäuren schon fast gleich und befindet sich in solcher Nähe ihres Maximums, dass eine zuverlässige Bestimmung der Konstanten sich nicht mehr ausführen lässt. Der angenäherte Wert 5·0 ist etwa 50mal so gross, wie der der Salicylsäure, welche ihrerseits nur um das 17fache die Benzoësäure übertrifft. Es findet sich somit hier eine Ausnahme von der sonst allgemeinen Regel, dass zwei gleichzeitig wirkende Substituenten sich gegenseitig etwas beeinträchtigen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass künftig diese Thatsache, wie die anderen hier angeführten, in den räumlichen Verhältnissen zwischen den Atomen ihre hypothetische Veranschaulichung wird finden können.

Einen auffälligen Gegensatz zu der überaus starken $\beta$-Resorcylsäure bilden die beiden letzten Dioxybenzoësäuren 1:3:4 und 1:3:5, die Protocatechusäure und die symmetrische Dioxybenzoësäure. Ich verdanke auch diese Präparate der Freundlichkeit v. Barths.

Tab. 59. Protocatechusäure, 1:3:4.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 10·65 | 3·00 | 0·00290 |
| 64 | 15·10 | 4·25 | 0·00295 |
| 128 | 21·41 | 6·01 | 0·00300 |
| 256 | 30·31 | 8·52 | 0·00310 |
| 512 | 42·22 | 11·92 | 0·00315 |
| 1024 | 59·31 | 16·68 | 0·00326 |

$K = 0·0033$

Die Konstante der Protocatechusäure zeigt einen regelmässig ansteigenden Gang, statt wie bei anderen Säuren um einen Mittelwert zu schwanken. Ähnlichen Erscheinungen werden wir späterhin bei einzelnen anderen sehr schwachen Säuren begegnen. Dieselben deuten darauf hin, dass die Voraussetzungen, unter denen die Formel abgeleitet wurde, nicht ganz erfüllt sind. Eine Erklärung für die vorliegende Abweichung würde in der Annahme gefunden werden können, dass in den stärkeren Lösungen der Protocatechusäure sich zusammengesetztere Molekeln von der Formel $(C^7 H^6 O^4)^n$ befänden, welche durch zunehmende Verdünnung zerfallen.

Immerhin kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit $K = 0·0033$ setzen. Die Zahl stimmt mit der zu erwartenden völlig überein. Denn Protocatechusäure ist die $p$-Oxyverbindung der $m$-Oxybenzoësäure; ihre Konstante muss daher etwa die Hälfte von der der letzteren betragen ($K = 0·00867$). Andererseits kann sie als $m$-Oxyderivat der $p$-Oxybenzoësäure aufgefasst werden, ihre Konstante muss also weniger, als den 1·5fachen Wert derselben ($K = 0·00286$) aufweisen; beide Erwartungen finden sich erfüllt.

Die symmetrische Dioxybenzoësäure endlich ist die *m*-Oxyverbindung der *m*-Oxybenzoësäure; ihre Konstante muss also um etwas grösser sein, als die der *m*-Oxybenzoësäure, welche 0·00867 beträgt.

Tab. 60. Symmetrische Dioxybenzoësäure, 1:3:5.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 18·70 | 5·24 | 0·0091 |
| 64 | 26·11 | 7·34 | 0·0091 |
| 128 | 36·07 | 10·13 | 0·0089 |
| 256 | 50·41 | 14·18 | 0·0090 |
| 512 | 69·57 | 19·27 | 0·0090 |
| 1024 | 94·50 | 26·57 | 0·0093 |

$K = 0·0091$

Auch hier entspricht die gefundene Konstante den Voraussetzungen.

Aus der Gesamtheit dieser Beziehungen geht hervor, dass der Einfluss der in die Benzoësäure eingeführten Hydroxyle sich im wesentlichen superponiert, derart, dass die Konstanten der Dioxybenzoësäuren sich aus der der Benzoësäure durch Multiplikation mit den Änderungsverhältnissen, welche der Einführung des *o*-, *m*- und *p*-Hydroxyls entsprechen, annähernd ableiten lassen. Indessen stellt diese Rechnungsweise die thatsächlichen Beziehungen nur in grossen Zügen dar, indem sie zwar die Grössenordnung, nicht aber den genauen numerischen Wert der Konstanten bestimmen lässt; der letztere wird ausserdem noch durch die gleichzeitige Wirkung mehrerer Substituenten innerhalb engerer Grenzen modifiziert.

Es war mir daher von besonderem Interesse, die beobachteten Beziehungen an den Trioxybenzoësäuren weiter zu verfolgen, umsomehr, da die Konstitution derselben noch einigermassen diskutabel ist.

Die beiden möglichen Carbonsäuren des benachbarten Trioxybenzols, des Pyrogallols, sind bekannt; es ist die Gallussäure und die Pyrogallolcarbonsäure, welche beim Erhitzen von Pyrogallol mit Kaliumbicarbonatlösung entsteht. Durch Will[1]) ist in letzterer ein Hydroxyl in der Orthostelle nachgewiesen, somit kommt ihr die benachbarte Stellung 1:2:3:4 ($COOH = 1$) zu. Für die Gallussäure bliebe sonach die symmetrische Stellung 1:3:4:5 übrig. Da indessen diese Beweisführung ein wenig umständlich ist, so wird eine Prüfung von anderer Seite nicht unerwünscht sein.

Unter den sechs möglichen Trioxylbenzoësäuren giebt es nur eine, welche kein Hydroxyl in der Orthostelle hat, eben die Gallussäure, wenn ihre Konstitution richtig bestimmt ist. Dieselbe muss deshalb weit schwächer, als alle übrigen Isomeren sein. Sie ist die *p*-Oxyverbindung der

[1]) Ber. **17**, 1090. 1884.

symmetrischen Dioxybenzoësäure, und man kann für sie daher eine Konstante erwarten, die ungefähr die Hälfte von jener, also etwa 0·004 beträgt, während die aller anderen Trioxybenzoësäuren den zehn- bis dreissigfachen Wert aufweisen müssen.

Tab. 61. Gallussäure, 1 : 3 : 4 : 5.

$\mu_\infty = 356.$

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 11·69 | 3·28 | 0·00348 |
| 64 | 16·83 | 4·72 | 0·00365 |
| 128 | 23·95 | 6·72 | 0·00379 |
| 256 | 33·86 | 9·51 | 0·00390 |
| 512 | 47·74 | 13·41 | 0·00404 |
| 1024 | 66·53 | 18·72 | 0·00395 |

$K = 0·0040$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Gallussäure lässt sich nicht mit aller Genauigkeit ausführen, da die Lösung sich in Berührung mit den platinierten Elektroden oxydiert und braun färbt. Doch scheint immerhin dieser Vorgang nur einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit zu haben, weil auch nach einigem Stehen keine erheblich abweichenden Werte gefunden werden. Die bei der Protocatechusäure bereits bemerkte Eigentümlichkeit eines langsamen Anwachsens der Konstanten macht sich auch hier geltend und wird voraussichtlich auf gleiche Weise zu erklären sein.

Der numerische Wert der Konstanten stimmt völlig mit dem auf Grundlage der Konstitution 1:3:4:5 geschätzten; letztere ist somit unzweifelhaft die von Will angenommene.

Für die Pyrogallolcarbonsäure, welche ich nach den Angaben von Kostanecki dargestellt habe, ist folgendes zu erwarten. Ihre Konstitution ist 1:2:3:4, sie ist also die Paraoxyverbindung der Oxysalicylsäure 1:2:3 und ihre Konstante muss daher etwas weniger, als die Hälfte derselben, also etwa 0·05 betragen. Andererseits ist sie das Metaoxyderivat der $\alpha$-Resorcylsäure ($K = 0·0515$), ihre Konstante wird daher ein wenig grösser, als 0·0515 sein müssen.

Die Messungen an dieser Substanz lassen sich leider noch weniger gut, als bei der Gallussäure ausführen, da sie gegen den durch das Platinschwarz der Elektroden übertragenen Sauerstoff noch empfindlicher ist; die Konstante schwankt daher stärker, als gewöhnlich.

Tab. 62. Pyrogallolcarbonsäure, 1 : 2 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 58·8 | 16·56 | 0·0501 |
| 128 | 80·9 | 22·75 | 0·0523 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 109·5 | 30·8 | 0·0535 |
| 512 | 145·1 | 40·8 | 0·0550 |
| 1024 | 186·9 | 52·5 | 0·0577 |

$K = 0{\cdot}055$

Als annähernden Wert der Konstanten kann man 0·055 annehmen; er entspricht durchaus den Vorausbestimmungen.

Die dritte bekannte Trioxybenzoësäure ist die Phloroglucincarbonsäure, die beim Kochen von Phloroglucin mit Kaliumbicarbonat entsteht.[1]) Die Darstellung des Präparats wurde mir von Dr. J. Wagner ausgeführt. Die Konstitution dieser Säure ist ausser Zweifel, da Phloroglucin überhaupt nur eine Carbonsäure geben kann, und entspricht dem Schema 1:2:4:6. Als Paraoxyderivat der $\beta$-Resorcylsäure, 1:2:6, muss sie eine Konstante haben, die etwas weniger als die Hälfte von der dieser zukommenden beträgt; dieselbe wird sich daher auf rund 2 bis 2·5 schätzen lassen.

Tab. 63. **Phloroglucincarbonsäure, 1 : 2 : 4 : 6.**

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 194 | 54·5 | 2·04 |
| 64 | 235 | 66·2 | 2·03 |
| 128 | 269 | 75·7 | 1·84 |
| 256 | 296 | 83·0 | 1·58 |
| 512 | 315 | 88·6 | — |
| 1024 | 329 | 92·6 | — |

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Phloroglucincarbonsäure machten sich ganz besondere Schwierigkeiten geltend. Dieser Stoff verliert, wie bekannt, noch unterhalb der Siedhitze in seinen Lösungen Kohlensäure, und geht in Phloroglucin über. Derselbe Vorgang scheint bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls, und zwar ziemlich schnell, einzutreten. Denn eine frisch hergestellte Lösung verliert beständig an alkalimetrischem Titer (mit Methylorange und Barytwasser gemessen) und in gleichem Masse an Leitfähigkeit. Derselbe Umstand macht sich beim Umkrystallisieren geltend; der Stoff verschwindet unter den Händen. Unter solchen Umständen kann natürlich eine genaue Ermittelung der Leitfähigkeit auch bei schnellster Arbeit nicht erreicht werden, und die allmähliche Selbstzersetzung verrät sich auf das deutlichste durch die Abnahme der Konstanten. Die ersten Werte werden die zuverlässigsten sein, doch wird der wahre Wert vermutlich etwas höher, bei 2·10 bis 2·15 liegen. Die Zahl entspricht wieder völlig dem erwarteten Betrage.

---

[1]) Ber. **17**, 2103. 1884.

Für die noch unbekannten drei Oxyhydrochinoncarbonsäuren lassen sich auf Grund der festgestellten Beziehungen folgende Konstanten schätzen:

| | |
|---|---|
| 1 : 2 : 3 : 5 | $K = 0{\cdot}12$ bis $0{\cdot}14$ |
| 1 : 2 : 4 : 5 | $K = 0{\cdot}050$ bis $0{\cdot}055$ |
| 1 : 2 : 3 : 6 | $K = 5$ bis 7. |

Wie man sieht, sind die Unterschiede so bedeutend, dass jeder der drei Säuren mittelst einer Messung ihrer Leitfähigkeit ohne weiteres ihr Platz angewiesen werden kann.

Eine Anwendung der eben gefundenen Beziehungen zur Aufklärung unbekannter Konstitutionsverhältnisse lässt sich auf die Paraorsellinsäure machen. Ohne auf eine Erörterung der etwas verworrenen Angaben einzugehen, welche sich in der Litteratur über die Säuren $C^6H^2(OH)^2(CH^3).COOH$ finden, gebe ich nachstehend Messungen an der Verbindung, welche man durch Kochen von Orcin mit Kaliumbicarbonatlösung erhält. Da das Orcin die symmetrische Formel $CH^3 : OH : OH = 1:3:5$ hat, so kann das Carboxyl entweder in die Stelle 2 oder 4 treten und die Leitfähigkeit der entsprechenden Säuren wird der der $\alpha$- oder der $\beta$-Resorcylsäure nahe kommen. Ein von Dr. J. Wagner hergestelltes Präparat ergab:

Tab. 64. Paraorsellinsäure, $C^6H^2(OH)^2(CH^3)COOH$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100m$ | $100k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 307 | 85·7 | 4·0 |
| 256 | 330 | 92·2 | 4·2 |
| 512 | 345 | 96·3 | — |
| 1024 | 355 | 99·2 | — |

$K = 4{\cdot}1$

Die Konstante der $\alpha$-Resorcylsäure, $COOH : OH : OH = 1:2:4$ ist $0{\cdot}0515$, die der $\beta$-Säure $1:2:6$ ist $5{\cdot}0$. Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass der untersuchte Stoff der $\beta$-Resorcylsäure analog ist und

$CH^3$

die Konstitution (Ring) besitzt.

$OH$ $OH$

$COOH$

17. Halogenderivate der Benzoësäure. Die hierhergehörigen Stoffe habe ich bereits in meiner früheren Abhandlung besprochen. Indessen ergab sich bei der Berechnung der Zahlen, dass hier wie bei meinen anderen älteren Messungen Störungen durch den Ammoniakgehalt eingetreten sind, so dass ich, soweit es zur Zeit thunlich war, die Bestimmungen wiederholte.

Ein schönes Präparat von reinster *o*-Chlorbenzoësäure verdanke ich meinem Kollegen E. von Meyer; dasselbe ergab:

Tab. 65. *o*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 89·2 | 25·1 | 0·131 |
| 128 | 119·4 | 33·5 | 0·131 |
| 256 | 156·1 | 43·8 | 0·133 |
| 512 | 197·0 | 55·3 | 0·133 |
| 1024 | 238·7 | 67·1 | 0·134 |

$K = 0·132$

Die Konstante zeigt der Benzoësäure ($K = 0·00600$) gegenüber einen 22mal höheren Wert; bei der geraden Kette der Essigsäure bedingt der Eintritt des Chlors für Wasserstoff am benachbarten Kohlenstoff eine Steigerung auf das 86fache, während das im übrigen gleichwirkende Jod am $\beta$-Kohlenstoff der Propionsäure nur eine Vermehrung von 1:6·7 bewirkt. Die Orthostelle am Benzolring steht nach diesen Zahlen zwischen der $\alpha$- und der $\beta$-Stelle an geraden Ketten. Indessen gilt dies nur für Halogene; Hydroxyl an der Orthostelle des Benzolringes wirkt im Gegensatz dazu weit stärker, als in der $\alpha$-Stelle der geraden Kette. Derartige Gegensätze sind häufig und werden weiterhin noch durch zahlreiche weitere Beispiele illustriert werden. Da nach früheren Erörterungen die Entfernung der Substituenten vom Carboxyl in entscheidender Weise die Intensität der Einwirkung beeinflusst, so muss man schliessen, dass das System von sechs Kohlenstoffatomen, welches den Benzolkern bildet, nicht starr ist, sondern unter dem Einflusse der Wechselwirkung der in demselben befindlichen anderen Atome mehr oder weniger erhebliche Formänderungen erfährt, welchen entsprechende Verstärkungen oder Abschwächungen des Einflusses derselben korrespondieren. Auf diesem Wege lässt sich eine anschauliche Erklärung der früher schon betonten Thatsache gewinnen, dass zwar im allgemeinen die Orthostelle die des grössten Einflusses ist, dass aber je nach der Natur des Substituenten zwischen Meta und Para die Reihenfolge sich wechselnd erweist.

Tab. 66. *m*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 64·3 | 18·06 | 0·0155 |
| 512 | 87·0 | 24·45 | 0·0154 |
| 1024 | 116·2 | 32·70 | 0·0155 |

$K = 0·0155$

Tab. 67. *p*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$.

$\mu_\infty = 356.$

| *v* | $\mu$ | 100 *m* | 100 *k* |
|---|---|---|---|
| 2048 | 125 | 35·2 | 0·0093 |

$K = 0·0093$

Von der Metastelle aus vergrössert das Chlor die Konstante der Benzoësäure um das 2·5fache, also mehr als die Hälfte weniger, als von der $\beta$-Stelle gerader Ketten aus. Die Parastelle ist für Chlor die des geringsten Einflusses; die Konstante wird nur um das 1·5fache vermehrt, doch sind die Bestimmung bei so grossen Verdünnungen schon etwas unsicher.

Ähnliche Verhältnisse zeigen die gebromten Benzoësäuren. Schon früher habe ich hervorgehoben, dass die *o*-Brombenzoësäure merklich besser leitet, als die *o*-Chlorbenzoësäure. Neuere Messungen an einem von Schuchardt erhaltenen Präparat ergaben das Gleiche.

Tab. 68. *o*-Brombenzoësäure, $C^6H^4Br.COOH$.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 124·5 | 35·0 | 0·147 |
| 256 | 160·6 | 45·15 | 0·145 |
| 512 | 201·4 | 56·6 | 0·144 |
| 1024 | 242·2 | 68·1 | 0·142 |

$K = 0·145$

Die Konstante der *o*-Chlorbenzoësäure beträgt 0·132. Bei der Metabrombenzoësäure ergaben meine neueren Messungen in Übereinstimmung mit den älteren, dass sie im Gegensatz zu den Verhältnissen der *o*-Säuren etwas schwächer ist, als die *m*-Chlorbenzoësäure. Das Präparat stammte aus dem hiesigen ersten chemischen Laboratorium und war mir von Wislicenus mitgeteilt worden.

Tab. 69. *m*-Brombenzoësäure, $C^6H^4Br.COOH$.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 512 | 82·6 | 23·2 | 0·0137 |
| 1024 | 110·7 | 31·1 | 0·0137 |

$K = 0·0137$

*p*-Brombenzoësäure entzieht sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser der Untersuchung.

Zwei weitere bromhaltige Abkömmlinge der Benzoësäure, Mono- und Dibromgallussäure, stellte ich mir durch Einwirkung gewogener Mengen von Brom- und Gallussäure in Schwefelkohlenstofflösung und mehrfaches Umkrystallisieren des auf dem Wasserbade von Schwefelkohlenstoff und Bromwasserstoff befreiten Produktes dar. Die Konstitution dieser

Stoffe ist keinem Zweifel unterworfen, da überhaupt nur zwei Orthostellen in der Gallussäure frei sind. Die Leitfähigkeit steht hiermit im Einklang.

Tab. 70. Monobromgallussäure, $C^6HBr(OH)^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 62·4 | 17·71 | 0·0596 |
| 128 | 84·0 | 23·86 | 0·0583 |
| 256 | 112·8 | 32·00 | 0·0588 |
| 512 | 148·0 | 42·00 | 0·0596 |
| 1024 | 188·0 | 53·40 | 0·0596 |

$K = 0·0591$

Tab. 71. Bibromgallussäure, $C^6Br^2(OH)^3.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 162·3 | 46·1 | 1·23 |
| 64 | 201·0 | 57·1 | 1·19 |
| 128 | 243·2 | 69·0 | 1·20 |
| 256 | 281·0 | 79·7 | 1·22 |
| 512 | 313·3 | 89·0 | — |
| 1024 | 337·7 | 95·9 | — |

$K = 1·21$

Die Bestimmungen an beiden Stoffen boten einige Schwierigkeiten bei der Gehaltsbestimmung durch Titrieren, da der geringste örtliche Überschuss an Barytwasser sofort eine durch Oxydation bedingte Rotfärbung der Flüssigkeit eintreten lässt; auch lässt sich der vorhandenen Hydroxyle wegen Phenolphtaleïn nicht als Indikator anwenden. Leidlich gute Ergebnisse wurden einerseits mit Methylorange, andererseits so erhalten, dass die durch den Überschuss der Basis bedingte Oxydationsfärbung als Indikator benutzt wurde; letztere tritt, wie ich mich überzeugt habe, erst ein, nachdem das neutrale Salz gebildet ist, und das Alkali auf die Phenolhydroxyle einwirkt. Nur ist erforderlich, örtliche Überschüsse der Basis durch heftiges Rühren zu vermeiden.

Die Konstante der Gallussäure ist 0·0040; der Übergang in Monobromgallussäure bedingt den Faktor 15, und der Übergang dieser in die Dibromgallussäure den Faktor 20·5. Für den Übergang der Benzoësäure in *o*-Brombenzoësäure beträgt der Faktor 24, für den in *m*-Brombenzoësäure 2·3. Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass in beiden Fällen eine Orthowirkung vorliegt, was mit der Formel der Gallussäure in Übereinstimmung steht. Dabei ist bemerkenswert, dass wie bei der Salicylsäure und der $\beta$-Resorcylsäure die zweite Orthosubstitution einen grösseren Einfluss ausübt, als die erste, während zwei entsprechende Substitutionen an demselben Kohlenstoffatom die entgegengesetzte Beziehung zeigen. Zur

Erklärung bieten sich räumliche Vorstellungen dar. Tritt ein negativer Substituent im Benzolkern neben das Carboxyl, so können sich beide einigermassen ausweichen, wenn die andere Orthostelle unbesetzt ist. Tritt aber in diese ein zweites gleiches Atom oder Radikal, so geht das nicht mehr an, und das Carboxyl befindet sich zu beiden in grösserer Nachbarschaft, als bei einseitiger Substitution.

Aus der Präparatensammlung des ersten chemischen Laboratoriums zu Leipzig erhielt ich durch die Güte meines verehrten Freundes J. Wislicenus *m*-Fluorbenzoësäure, welche folgende Werte ergab:

Tab. 72. *m*-Fluorbenzoësäure, $C^6H^4Fl.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 31·5 | 8·86 | 0·0135 |
| 128 | 43·6 | 12·32 | 0·0135 |
| 256 | 60·6 | 17·14 | 0·0139 |
| 512 | 83·9 | 23·47 | 0·0143 |
| 1024 | 111·4 | 31·46 | 0·6143 |

$K = 0·0136$

Die Konstante ist 2·3 mal grösser als die der Benzoësäure. Beim Vergleich mit der *m*-Chlorbenzoësäure ($K = 0·0155$) macht sich die schwächer negative Beschaffenheit des Fluors, welche sich in der kleinen Leitfähigkeit der Fluorwasserstoffsäure zeigt, nur in geringem Masse geltend; der *m*-Brombenzoësäure gegenüber erweist sich die Konstante innerhalb der Versuchsfehler gleich. Von den Eigenschaften des Fluors, welche die geringe Leitfähigkeit seiner Wasserstoffverbindung verursachen, ist in diesem Falle nichts Merkliches übrig geblieben.

Die interessante Frage, ob das Cyan die stark negative Wirkung, welche es als Substituent in der Essigsäure zeigt, auch im Benzolkern bethätigt, habe ich zunächst an der Meta-Verbindung geprüft, welche Dr. J. Wagner nach den Angaben von Sandmeyer[1]) für mich herzustellen so freundlich war.

Tab. 73. *m*-Cyanbenzoësäure, $C^6H^4CN.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 133·3 | 52·90 | 14·95 | 0·0197 |
| 266·7 | 72·71 | 20·52 | 0·0199 |
| 533·3 | 98·41 | 27·80 | 0·0201 |
| 1066·7 | 129·5 | 36·60 | 0·0198 |

$K = 0·0199$.

Die Konstante der *m*-Chlorbenzoësäure ist 0·0155, Cyan verstärkt

[1]) Ber. 18, 1498. 1885.

somit in der That wie bei Essigsäure mehr als Chlor. Indessen ist das Verhältnis in diesem Falle kleiner; es beträgt nur 1·3, während es bei den Essigsäuren 2·5, fast zweimal so gross ist. Der Faktor gegen Benzoësäure ist 3·3.

18. Nitrobenzoësäuren. Eine Wiederholung meiner älteren Messungen an nitrierten Benzoësäuren ergab:

Tab. 74. *o*-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 205·3 | 57·8 | 0·618 |
| 256 | 246·1 | 69·3 | 0·611 |
| 512 | 283·3 | 79·7 | 0·611 |
| 1024 | 312·3 | 87·9 | 0·624 |

$K = 0{\cdot}616$

Tab. 75. *m*-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 48·7 | 13·72 | 0·0341 |
| 128 | 67·5 | 19·00 | 0·0348 |
| 256 | 90·9 | 25·60 | 0·0344 |
| 512 | 121·7 | 34·25 | 0·0348 |
| 1024 | 157·6 | 44·40 | 0·0346 |

$K = 0{\cdot}0345$

Tab. 76. *p*-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 97·0 | 27·3 | 0·0401 |
| 512 | 127·8 | 35·9 | 0·0393 |
| 1024 | 164·7 | 46·4 | 0·0394 |

$K = 0{\cdot}0396$

Die früher schon ausgesprochenen Beziehungen finden in den vorstehend berechneten Konstanten ihre zahlenmässige Begründung. In der Orthostelle wirkt die Nitrogruppe sehr stark; die Konstante ist mehr als hundertmal so gross, wie die der Benzoësäure. Die Wirkung übertrifft somit die des Chlors und Broms an derselben Stelle um das vier- bis fünffache; überhaupt ist die *o*-Nitrobenzoësäure die stärkste aller orthosubstituierten Benzoësäuren, und Nitryl muss somit als der negativste aller Substituenten angesehen werden.

Von der Metastelle aus beträgt die Verstärkung das 5·9fache, während Chlor von derselben Stelle aus den Faktor 1·6 bedingt. An der Parastelle endlich wirkt Nitryl mit dem Faktor 6·6 gegen Chlor mit 1·55. Die Verhältnisse zwischen den an derselben Stelle substituierten Chlor- und Nitrobenzoësäuren betragen daher:

| | |
|---|---|
| Ortho | 1 : 4·6 |
| Meta | 1 : 2·2 |
| Para | 1 : 4·3. |

Daraus geht hervor, dass bei den Ortho- und Paraverbindungen die Wirkungen annähernd proportional bleiben; von der Metastelle aus wirkt dagegen Nitryl verhältnismässig viel schwächer, als Chlor. Für Brom gelten annähernd dieselben Beziehungen, wie für Chlor. Man kann dies Ergebnis als eine weitere Bestätigung der schon vielfach ausgesprochenen engeren Verwandtschaft zwischen *o*- und *p*-Verbindungen ansehen.

Von zusammengesetzteren Nitroderivaten der Benzoësäure sind die beiden Nitrosalicylsäuren $COOH:OH:NO^2 = 1:2:3$ und $= 1:2:5$ zu erwähnen, über welche ich schon früher[1]) berichtet habe. Die Messungen ergaben:

Tab. 77. *o*-Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 260 | 73·3 | 1·57 |
| 256 | 293 | 72·8 | 1·56 |
| 512 | 317 | 89·7 | 1·53 |
| 1024 | 335 | 94·6 | 1·62 |

$K = 1·57$

Tab. 78. *p*-Nitrosalicylsäure, 1 : 2 : 5.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 267 | 75·3 | 0·90 |
| 512 | 300 | 84·4 | 0·89 |
| 1024 | 322 | 90·9 | 0·89 |

$K = 0·89$

Die beiden Säuren sind, wie schon früher betont wurde, dadurch interessant, dass sie die beiden Substituenten in derselben Beziehung zum Carboxyl, dagegen untereinander in verschiedener Beziehung enthalten. Die Verschiedenheit der an ihnen beobachteten Konstanten zeigt, dass die Einflüsse der Substituenten sich in der That nicht unabhängig voneinander bethätigen, da sonst, weil in beiden Säuren Hydroxyl an der Orthostelle, Nitryl an der Metastelle steht, die Konstanten gleich sein müssten. Im Verhältnis zur Salicylsäure ($K = 0·102$) hat eine Steigerung auf den fünfzehn-, resp. achtfachen Wert stattgefunden. Dieselbe beträgt also erheblich mehr, als beim Übergang von Benzoë- zu *m*-Nitrobenzoësäure (1 : 6), ist aber noch ausserordentlich weit vom Faktor der *o*-Nitrogruppe (1 : 100) entfernt.

[1]) Diese Zeitschr. 1, 61. 1887.

Von Lellman habe ich zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren von der Konstitution $COOH : NO^2 : Br = 1:2:3$ und $1:2:5$ erhalten. Leider konnte ich nur die zweite untersuchen, da die erste zu schwer löslich ist. Nach den Erfahrungen an den analogen Dioxybenzoësäuren und Nitrosalicylsäuren lässt sich für beide eine annähernd gleiche Konstante erwarten.

Tab. 79. Bromnitrobenzoësäure, $C^6H^3Br(NO^2).COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 255 | 71·3 | 1·47 |
| 256 | 287 | 81·3 | 1·38 |
| 512 | 311 | 88·1 | 1·28 |
| 1024 | 325 | 92·1 | — |

$K = 1·4$

Wegen der grossen Annäherung an den Maximalwert stimmen die Konstanten schlecht untereinander, doch ist der angenommene Wert wohl auf $\pm$ 5% richtig. Da Orthonitrobenzoësäure $K = 0·616$ hat und Brom in der Metastelle den Faktor 2·3 bedingt, so ist für die fragliche Säure $K = 0·616 \times 2·3 = 1·42$ zu erwarten, was mit der Erfahrung bestens stimmt. Die beiden Substituenten beeinflussen sich also in diesem Falle nur unmerklich.

19. Amidobenzoësäuren. Die untersuchten Präparate habe ich nach den üblichen Methoden dargestellt und gereinigt: Anthranilsäure aus Indigo, die beiden anderen aus den entsprechenden Nitrosäuren.

Tab. 80. *o*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 7·21 | 2·03 | 0·00066 |
| 128 | 10·73 | 3·02 | 0·00074 |
| 256 | 16·11 | 4·54 | 0·00084 |
| 512 | 23·52 | 6·62 | 0·00092 |
| 1024 | 33·51 | 9·44 | 0·00096 |

Anthranilsäure gehört, wie man sieht, zu den schwächsten Säuren; sie steht den Fettsäuren nach und ihre Konstante ist sechsmal kleiner, als die der Benzoësäure. Dabei macht sich die merkwürdige Erscheinung geltend, dass die Konstante mit steigender Verdünnung schnell zunimmt. Von irgend welcher Verunreinigung rührt das nicht her, da dieser Umstand gerade das Gegenteil, nämlich eine Abnahme der Konstanten mit steigender Verdünnung, bewirkt. Es ist somit der Schluss unabweisbar, dass irgendwie die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, welche der Dissociationsformel zu Grunde liegen.

In der That liegt bei der Fähigkeit der Anthranilsäure, anderen

Säuren gegenüber als Base zu wirken, die Annahme sehr nahe, dass auch verschiedene Molekeln der Anthranilsäure selbst in dieser Weise sich gegenseitig binden können. Eine derartige Verbindung wäre allerdings von nur schwachem Zusammenhalt und würde voraussichtlich durch viel Wasser fortschreitend in ihre Bestandteile gespalten werden, sie würde aber gerade dieselbe Erscheinung bewirken, welche beobachtet worden ist. Denn bei fortschreitender Verdünnung einer Lösung, welche einfache und komplexe Anthranilsäuremolekeln enthält, erfahren nicht nur die ersteren die gesetzmässige elektrolytische Dissociation, sondern die letzteren zerfallen gleichfalls fortschreitend in einfache Anthranilsäuremolekeln, welche ihrerseits wiederum teilweise sich in ihre Jonen spalten und so die Zahl derselben über das Mass hinaus vergrössern, welches durch das Dissociationsgesetz gegeben ist.[1])

Ebenso wie Anthranilsäure verhält sich die *p*-Amidobenzoësäure.

Tab. 81. *p*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 7·53 | 2·122 | 0·00072 |
| 128 | 10·86 | 3·054 | 0·00075 |
| 256 | 16·34 | 4·609 | 0·00087 |
| 512 | 24·26 | 6·844 | 0·00098 |
| 1024 | 35·01 | 9·860 | 0·00105 |

Bei der starken Zunahme, welche die Konstante erfährt, ist es schwer, den Grenzwert zu schätzen, welchem sie zustrebt. Es scheint unzweifelhaft, dass derselbe höher liegt, als bei der Anthranilsäure; um wieviel aber, lässt sich aus den Messungen nicht entnehmen.

Eine weit grössere Konstante und demgemäss, entsprechend den oben entwickelten Betrachtungen, eine weit geringere Zunahme derselben, zeigt die *m*-Amidobenzoësäure.

Tab. 82 *m*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4(NH^2).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 22·16 | 6·24 | 0·00650 |
| 128 | 31·46 | 8·86 | 0·00673 |
| 256 | 44·39 | 12·50 | 0·00698 |
| 512 | 66·39 | 17·90 | 0·00762 |
| 1024 | 88·30 | 24·90 | 0·00806 |

Die Konstante der *m*-Amidobenzoësäure nimmt von 0·00650 bis 0·00806 zu, und erhebt sich somit in dem ganzen untersuchten Gebiet

[1]) Ich verdanke die Anregung zu dieser Betrachtung meinem verehrten Freunde Wislicenus.

über die der Benzoësäure, welche 0·0060 beträgt. Die Thatsache ist sehr merkwürdig, dass in diesem Falle der Eintritt der Amidgruppe die Leitfähigkeit vermehrt, statt sie wie sonst immer zu vermindern, doch wird sie voraussichtlich ebenfalls in der gleichzeitig sauren und basischen Natur der untersuchten Säure ihre Ursache haben.

Wenn für ein Wasserstoffatom des Amids das negative Radikal Acetyl eingeführt wird, so wird dadurch der basische Charakter desselben so abgeschwächt, dass die eben beschriebenen Anomalien vollkommen verschwinden: die entstehenden Säuren folgen wiederum völlig dem Verdünnungsgesetz. Ich gewann *o*- und *p*-Acetamidbenzoësäure nach Hofmann durch Oxydation der entsprechenden Acettoluide mit Kaliumpermanganat; die *m*-Verbindung stellte ich direkt aus *m*-Amidobenzoësäure und Acetylchlorid her.

Tab. 83. *o*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 55·70 | 15·9 | 0·0235 |
| 256 | 75·95 | 21·7 | 0·0235 |
| 512 | 102·7 | 29·4 | 0·0239 |
| 1024 | 135·0 | 38·6 | 0·0237 |

$K = 0·0236$

Die basischen Eigenschaften des Amids sind durch das Acetyl überkompensiert; die *o*-Acetamidobenzoësäure hat eine fast viermal so grosse Konstante, wie die Benzoësäure ($K = 0·0060$).

Viel geringer ist die Wirkung von der Metastelle aus:

Tab. 84. *m*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 47·92 | 13·7 | 0·00850 |
| 512 | 65·80 | 18·8 | 0·00850 |
| 1024 | 88·78 | 25·4 | 0·00845 |

$K = 0·0085$

Gegenüber der Benzoësäure hat immer noch eine Steigerung, wenn auch eine geringe (Faktor 1·4), stattgefunden.

Tab. 85. *p*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 37·90 | 10·85 | 0·00516 |
| 512 | 52·54 | 15·00 | 0·00517 |
| 1024 | 71·82 | 20·55 | 0·00519 |

$K = 0·00517$

Von der Parastelle aus macht sich durch das schwach negative Ra-

dikal $NHCOCH^3$ interessanter Weise dieselbe Wirkung geltend, wie durch das gleich beschaffene Hydroxyl: die Säure wird schwächer, als ihre Muttersubstanz. Der Unterschied ist kleiner, als bei der *p*-Oxybenzoësäure; während bei dieser die Konstante auf die Hälfte heruntergeht, bleibt sie bei der *p*-Acetamidobenzoësäure auf 0·86 ihres Wertes stehen. Ich weise wiederholt darauf hin, dass diese und ähnliche Erscheinungen für die Kenntnis der Wirkungsweise der „Affinitätskräfte" von höchster Bedeutung sind.

20. Acetylierte Oxybenzoësäuren. Ganz ähnlich, wie die vorstehend abgehandelten Stoffe verhalten sich Acetylderivate der Oxybenzoësäuren. Ich habe alle drei Isomeren durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freien Säuren dargestellt und in gebräuchlicher Weise gereinigt.

Tab. 86. Acetsalicylsäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 48·4 | 13·8 | 0·0344 |
| 128 | 65·7 | 18·75 | 0·0338 |
| 256 | 88·6 | 25·3 | 0·0335 |
| 512 | 117·2 | 33·4 | 0·0327 |
| 1024 | 151·5 | 43·2 | 0·0321 |

$K = 0·0333$

Merkwürdigerweise ist trotz des Eintrittes der negativen Acetylgruppe für Hydroxylwasserstoff die Leitfähigkeit der Salicylsäure stark, auf etwa ein Drittel ihres Wertes, herabgedrückt. Es scheint dies auf eine spezifische, nur in nächster Nähe sich entfaltende Wirkung des beweglichen Hydroxylwasserstoffs hinzudeuten. Gegenüber der Benzoësäure ist die Acetsalicylsäure indessen noch 5·5mal stärker. Ich hatte anfangs eine Zersetzung in Essigsäure und Salicylsäure vermutet; da der Gehalt der Lösung massanalytisch bestimmt wurde, so hätte eine derartige Zersetzung die Leitfähigkeit verkleinern müssen. Doch ergab ein Versuch, bei welchem eine gewogene Menge Acetsalicylsäure in wässeriger Lösung fünfmal länger erhitzt wurde, als bei Herstellung der untersuchten Lösungen geschehen war, dass die Zersetzung nicht eintritt. Zur Neutralisation der unzersetzten Acetylverbindung wären 25·6 ccm meines Barytwassers erforderlich gewesen und für die vollständig zersetzte 51·2 ccm; thatsächlich wurden 25·5 ccm Barytwasser verbraucht.

Tab. 87. *p*-Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 17·82 | 5·08 | 0·00425 |
| 128 | 25·08 | 7·15 | 0·00432 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,k$ | $100\,m$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 34·82 | 9·90 | 0·00425 |
| 512 | 48·07 | 13·70 | 0·00425 |
| 1024 | 64·38 | 18·35 | 0·00403 |

$K = 0{\cdot}00422$

Tab. 88. *m*-Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4(OCOCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 51·5 | 14·68 | 0·00986 |
| 512 | 70·4 | 20·08 | 0·00985 |
| 1024 | 95·2 | 27·13 | 0·00986 |
| 2048 | 126·2 | 36·00 | 0·00988 |

$K = 0{\cdot}00986$

Im Gegensatze zur Orthoverbindung sind die beiden anderen Acetoxybenzoësäuren, wie wegen des negativen Acetyls zu erwarten stand, etwas stärker, als ihre Muttersubstanzen, und zwar ziemlich in gleichem Verhältnis. Dabei ist bemerkenswert, dass auch die Acetylverbindung der *p*-Oxybenzoësäure immer noch schwächer ist, als Benzoësäure selbst ($K = 0{\cdot}00600$). Mit den Konstanten der acetylierten Amidobenzoësäuren stehen die der Acetoxybenzoësäuren gleichfalls annähernd in Proportion, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

| | Acetoxysäuren | Acetamidosäuren |
|---|---|---|
| *o* | 0·0333 | 0·0236 |
| *m* | 0·0099 | 0·0085 |
| *p* | 0·0042 | 0·0052 |

Von den Oxysäuren ordnen sich die *m*- und *p*-Verbindung gleichfalls ein, die Salicylsäure aber hat eine viel zu grosse Konstante. Die Amidobenzoësäuren sind ebenfalls weit von der Proportionalität entfernt. Damit steht bei der Salicylsäure wohl im Zusammenhange, dass ihr Hydroxyl sich ganz anders verhält, als das der *m*- und *p*-Säure; es zeigt in verdünnter Lösung keine Phenolfunktion gegen Basen und man kann Salicylsäure mit Phenolphtaleïn und Barytwasser genau titrieren. Die neutralen Salze der *m*- und *p*-Oxybenzoësäure dagegen entfärbten gerötetes Phenolphtaleïn und bei weiterem Zusatz der Basis treten unscharfe Farbänderungen auf.

Die wahrscheinliche Ursache des eigentümlichen Verhaltens der Amidobenzoësäuren ist schon oben besprochen worden.

21. Methylierte Oxybenzoësäuren. Durch den Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Oxybenzoësäuren durch Methyl wird die Wirkung des Hydroxyls wesentlich geändert. Eine von Schuchardt bezogene Probe von Methylsalicylsäure ergab:

Tab. 89. Methylsalicylsäure, $C^6H^4(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 17·51 | 4·93 | 0·00800 |
| 64 | 24·86 | 7·00 | 0·00824 |
| 128 | 34·76 | 9·79 | 0·00831 |
| 256 | 47·88 | 13·49 | 0·00822 |
| 512 | 65·06 | 18·35 | 0·00806 |
| 1024 | 86·92 | 24·50 | 0·00806 |

$K = 0·00815$

Das eingetretene Methyl bewirkt eine ganz ungemeine Schwächung der Salicylsäure; die Konstante ist auf einen 12·5mal geringeren Wert herabgegangen und ist nur noch 1·36mal so gross, wie die der Benzoësäure. Das Methyl hat also fast völlig die Wirkung des Sauerstoffs kompensiert.

Die Methylparaoxybenzoësäure ist die Anissäure. Eine von Trommsdorff bezogene, schön krystallisierte Probe ergab:

Tab. 90. Anissäure, $C^6H^4(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 512 | 42·7 | 12·0 | 0·0032 |
| 1024 | 58·1 | 16·4 | 0·0031 |

$K = 0·0032$

Da $p$-Oxybenzoësäure die Konstante $K = 0·0029$ besitzt, so sieht man, dass auch hier die Änderung, welche das Hydroxyl hervorgebracht hatte, durch das Methyl teilweise, wenn auch nur in sehr geringem Masse, wieder aufgehoben worden ist.

Methylderivate der Dioxybenzoësäuren habe ich nur in der Reihe der Protocatechusäure untersuchen können, hier aber vollständig. Vanillinsäure, $COOH:OH:OCH^3 = 1:3:5$, von Kahlbaum bezogen, ergab:

Tab. 91. Vanillinsäure, $C^6H^3(OH)(OCH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 15·02 | 4·25 | 0·00295 |
| 128 | 21·03 | 5·94 | 0·00293 |
| 256 | 29·50 | 8·34 | 0·00297 |
| 512 | 41·56 | 11·74 | 0·00305 |
| 1024 | 56·65 | 16·01 | 0·00298 |

$K = 0·00298$

Die Konstante der Protocatechusäure ist 0·0033; der Eintritt des Methyls in das $m$-Hydroxyl bedingt somit nur eine ganz geringe Schwächung.

Die Isovanillinsäure, $COOH:OH:OCH^3 = 1:3:4$, habe ich von Dr. Wegscheider (Wien) erhalten.

Tab. 92. Isovanillinsäure, $C^6H^3(OCH^3)(OH).COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 30·77 | 8·69 | 0·00323 |
| 512 | 42·30 | 11·95 | 0·00317 |
| 1024 | 57·87 | 16·35 | 0·00313 |

$K = 0·00318$

Gegen Protocatechusäure erweist sich die Konstante gleichfalls kleiner, doch nur in geringem Masse, so dass die Isovanillinsäure etwas stärker ist, als die Vanillinsäure.

Von der Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure habe ich zwei Proben untersucht; die eine hatte mir Dr. Herzig (Wien) gegeben, die andere war von Schuchardt bezogen. Die Messungen stimmen sehr gut.

Tab. 93. Veratrumsäure, $C^6H^3(OCH^3)^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu_1$ | $\mu_2$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 32·46 | 32·30 | 9·18 | 0·00363 |
| 512 | 44·72 | 44·71 | 12·70 | 0·00361 |
| 1024 | 61·83 | 61·34 | 17·44 | 0·00360 |

$K = 0·00361$

Veratrumsäure ist stärker, als die beiden Vanillinsäuren, und auch stärker als Protocatechusäure, doch sind die Unterschiede nur gering. Bei den in *m*- und *p*-Stellung befindlichen Hydroxylen hat also allgemein der Ersatz des Wasserstoffs durch Methyl keinen erheblichen Einfluss.

An dieser Stelle seien endlich Messungen an der mir von Herzig gegebenen Diäthylprotocatechusäure mitgeteilt. Die Säure ist äusserst schwerlöslich, so dass nur Lösungen von 1024 l untersucht werden konnten.

Tab. 94. Diäthylprotocatechusäure, $C^6H^3(OC^2H^5)^2.COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 1024 | 59·3 | 16·95 | 0·00338 |

$K = 0·00338$

Die Säure ist etwas schwächer, als Veratrumsäure, was den Analogieen entspricht.

22. Opiansäure, Hemipinsäure und deren Abkömmlinge. Die Präparate zu den nachstehenden Messungen habe ich von R. Wegscheider erhalten, welcher die Konstitution dieser Verbindungen klargelegt hat;[1]) nur die Hemipinsäure war mir von G. Goldschmiedt ge-

[1]) Monatsh. 3, 348. 1882.

geben worden, von dem sie durch Oxydation des Papaverins dargestellt wurde.

Tab. 95. Opiansäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(COH).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 99·9 | 28·4 | 0·0880 |
| 256 | 132·0 | 37·5 | 0·0879 |
| 512 | 170·1 | 48·4 | 0·0887 |
| 1024 | 212·5 | 60·4 | 0·0898 |

$K = 0 \cdot 0882$

Nach den Arbeiten des genannten Forschers kommt der Opiansäure die Konstitution

$$C_6H_2(COH)(COOH)(OCH^3)(OCH^3)$$

(Benzolring; COH oben, COOH, $OCH^3$ rechts, $OCH^3$ unten)

zu. Da man nach dem Vorangegangenen weder dem Ortho-, noch dem Meta-Oxymethyl einen erheblichen Einfluss auf die Konstante zuschreiben darf, so ist die starke Steigerung derselben, auf den 14·7fachen Wert der Benzoësäure, wesentlich der in Orthostellung befindlichen Aldehydgruppe zuzuschreiben, welche demnach annähernd wie Hydroxyl an derselben Stelle wirkt.

Durch Oxydation geht Opiansäure in Hemipinsäure über, welcher daher die Konstitution $COOH:COOH:OCH^3:OCH^3 = 1:2:3:4$ zukommt. Das untersuchte Präparat war mir, wie erwähnt, von Goldschmiedt in Wien geschenkt worden.

Tab. 96. Hemipinsäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 92·6 | 26·4 | 0·147 |
| 128 | 122·7 | 34·9 | 0·146 |
| 256 | 156·7 | 44·6 | 0·140 |
| 512 | 195·4 | 55·5 | 0·135 |
| 1024 | 237·0 | 67·4 | 0·136 |
| 2048 | 275·6 | 78·4 | 0·139 |

$K = 0 \cdot 145$

Hemipinsäure ist, wie zu erwarten war, stärker, als Opiansäure. Sie ist auch etwas stärker, als Phtalsäure ($K = 0 \cdot 121$), ebenso wie Methylsalicylsäure stärker als Benzoësäure ist.

Tab. 97. α-Hemipinmethylestersäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 47·4 | 13·50 | 0·0165 |
| 256 | 64·4 | 18·25 | 0·0160 |
| 512 | 86·7 | 24·70 | 0·0158 |
| 1024 | 114·5 | 32·70 | 0·0156 |

$K = 0·0160$

Tab. 98. β-Hemipinmethylestersäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 117 | 33·4 | 0·131 |
| 256 | 152 | 43·3 | 0·129 |
| 512 | 192 | 54·5 | 0·127 |
| 1024 | 234 | 66·7 | 0·131 |

$K = 0·130$

Den beiden sauren Estern der Hemipinsäure kommt nach den Untersuchungen Wegscheiders die Konstitution

α-Ester: Benzolring mit $COOH$, $COOCH^3$, $OCH^3$, $OCH^3$

β-Ester: Benzolring mit $COOCH^3$, $COOH$, $OCH^3$, $OCH^3$

zu. Beide Ester sind, wie zu erwarten ist, schwächer, als die freie Säure, die β-Verbindung nur in geringem Grade, die α-Verbindung erheblich. Der Unterschied liegt in dem Sinne, in welchem er erwartet werden durfte. Denn bei der β-Verbindung ist das Carboxyl von zwei sauerstoffhaltigen Gruppen eingeschlossen, während solche bei der α-Verbindung nur einseitig vorhanden sind. Der erste Umstand wirkt aber, wie sich z. B. bei der β-Resorcylsäure (S. 249) ergeben hatte, ungemein kräftig auf die Steigerung der sauren Eigenschaften ein. Auf diese Ursache mag auch der auffällig grosse Unterschied der Konstanten beider isomerer Verbindungen zurückzuführen sein.

23. Die Homologen der Benzoësäure. Von Trommsdorff bezogene *o*-, *p*- und *m*-Toluylsäuren wurden durch mehrfache Krystallisation und Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und ergaben:

Tab. 99. *o*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 41·33 | 11·64 | 0·0120 |
| 256 | 57·05 | 16·07 | 0·0120 |
| 512 | 77·54 | 21·82 | 0·0116 |
| 1024 | 103·4 | 29·12 | 0·0117 |

$K = 0·0120$

Durch den Eintritt des Mythyls an die Orthostelle ist merkwürdigerweise die Konstante der Benzoësäure auf ihren doppelten Wert gestiegen.

Tab. 100. *m*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_{\infty} = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 27·43 | 7·74 | 0·00507 |
| 256 | 38·54 | 10·85 | 0·00516 |
| 512 | 53·44 | 15·05 | 0·00521 |
| 1024 | 72·50 | 20·42 | 0·00512 |

$K = 0{\cdot}00514$

Von der Metastelle aus hat Methyl die Konstante um ein geringes herabgedrückt, wie es in den meisten Fällen geschieht. Das Gleiche gilt für die *p*-Toluylsäure.

Tab. 101. *p*-Toluylsäure, $C^6H^4(CH^3).COOH$.

$\mu_{\infty} = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 38·70 | 10·9 | 0·00521 |
| 512 | 52·82 | 14·9 | 0·00509 |
| 1024 | 72·64 | 20·5 | 0·00515 |

$K = 0{\cdot}00515$

Die Konstanten der *m*- und *p*-Verbindung sind innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Die mit den vorstehenden drei Verbindungen isomere *α*-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, $C^6H^5.CH^2.COOH$, ergiebt gleichfalls einen naheliegenden Wert. Die untersuchte Probe stammte von Schuchardt.

Tab. 102. *α*-Toluylsäure, $C^6H^5.CH^2.COOH$.

$\mu_{\infty} = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 14·80 | 4·11 | 0·00550 |
| 64 | 20·56 | 5·79 | 0·00556 |
| 128 | 28·79 | 8·13 | 0·00562 |
| 256 | 40·12 | 11·31 | 0·00563 |
| 512 | 54·83 | 15·42 | 0·00550 |
| 1024 | 76·02 | 21·41 | 0·00570 |

$K = 0{\cdot}00556$

Die Essigsäure ist durch den Eintritt des negativen Phenyls im Verhältnis 1:3·1 stärker geworden; die Konstante der Benzoësäure aber ist nicht erreicht.

Durch den Eintritt des Phenyls in die Propionsäure können zwei verschiedene Säuren entstehen, welche beide bekannt sind; *α*-Phenylpropionsäure ist Hydratropasäure und *β*-Phenylpropionsäure ist Hydrozimmtsäure. Ich habe beide untersucht; eine Probe der ersteren wurde mir

von Dr. Beckmann freundlichst durch Reduktion käuflicher Atropasäure mit Natriumamalgam und Destillieren in Wasserdampf hergestellt. Hydrozimmtsäure wurde auf gleiche Weise gewonnen.

Tab. 103. Hydratropasäure, $CH^3.CH(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 17·80 | 5·04 | 0·00418 |
| 128 | 25·13 | 7·10 | 0·00424 |
| 256 | 35·00 | 9·92 | 0·00427 |
| 512 | 48·84 | 13·83 | 0·00432 |
| 1024 | 66·62 | 18·89 | 0·00429 |

$K = 0·00425$

Da Propionsäure die Konstante 0·00134 besitzt, so bewirkt das Phenyl in der $\alpha$-Stelle hier eine Verstärkung um das 3·2fache. Ein gleiches Verhältnis, 3·1, wurde bei den ganz analogen Stoffen Essigsäure und $\alpha$-Toluylsäure gefunden.

Tab. 104. Hydrozimmtsäure, $C^6H^5.CH^2.CH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 13·17 | 3·73 | 0·00226 |
| 128 | 18·49 | 5·25 | 0·00227 |
| 256 | 25·76 | 7·31 | 0·00227 |
| 512 | 35·91 | 10·20 | 0·00230 |
| 1024 | 49·08 | 13·90 | 0·00228 |

$K = 0·00227$

Wie sich erwarten liess, wirkt das Phenyl von der $\beta$-Stellung aus weit schwächer; die Steigerung der Propionsäurekonstante beträgt nur noch das 1·7fache. Zwischen beiden isomeren Säuren besteht das Verhältnis 1 : 1·9.

Von höheren Homologen der Benzoësäure habe ich noch die Cuminsäure oder $p$-Isopropylbenzoësäure untersucht.

Tab. 105. Cuminsäure, $C^3H^7.C^6H^4.COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 512 | 52·15 | 14·74 | 0·00496 |
| 1024 | 70·92 | 20·20 | 0·00500 |

$K = 0·0050$

Wegen der geringen Löslichkeit der Cuminsäure, die nur Lösungen von 5121 ab, mit 0·03% Substanz, zu untersuchen gestattet, ist die Konstante etwas unsicherer zu bestimmen, wiewohl die beiden Messungen gut stimmen. Gegenüber der Benzoësäure ($K = 0·0060$) macht sich eine geringe Schwächung durch das in Parastellung befindliche Isopropyl geltend.

24. Hydroxylierte Homologen der Benzoësäure. Die α-Toluylsäure giebt durch den Eintritt von Hydroxyl in den Essigsäurerest Mandelsäure.

Tab. 106. Mandelsäure, $C^6H^5.CH(OH).COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 38·53 | 10·92 | 0·0419 |
| 64 | 53·21 | 15·08 | 0·0419 |
| 128 | 72·64 | 20·57 | 0·0415 |
| 256 | 98·00 | 27·74 | 0·0416 |
| 512 | 129·5 | 36·64 | 0·0414 |
| 1024 | 167·5 | 47·37 | 0·0416 |

$K = 0·0417$

Die Konstante hat sich gegenüber der der α-Toluylsäure auf das 7·5fache vermehrt. Für Propionsäure und Milchsäure, welche jenen beiden Säuren vergleichbar sind, beträgt der Faktor 10, kommt also jenem nahe.

Durch Eintritt von Hydroxyl in die Hydratropasäure oder Hydrozimmtsäure entstehen zahlreiche isomere Säuren von sehr verschiedener Leitfähigkeit. Ich habe von ihnen folgende untersucht:

Tab. 107. Tropasäure, $CH^2(OH).CH(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 23·58 | 6·70 | 0·00752 |
| 128 | 32·88 | 9·34 | 0·00752 |
| 256 | 45·65 | 12·98 | 0·00754 |
| 512 | 62·32 | 17·71 | 0·00745 |
| 1024 | 83·89 | 23·85 | 0·00730 |

$K = 0·00750$

Tropasäure verhält sich zur Hydratropasäure ihrer Konstitution nach wie Propion- zu β-Oxypropionsäure. Das Verhältnis der Konstanten beiderseits ist 1 : 1·8 und 1 : 2·3, kommt sich also nahe. Dass das β-Hydroxyl bei der Hydratropasäure etwas schwächer wirkt, stimmt mit anderweitigen Erfahrungen überein, und die beobachtete Leitfähigkeit steht somit mit der angenommenen Konstitution in vollem Einklang. Die untersuchte Probe war von Schuchardt bezogen.

In der isomeren Phloretinsäure, die ebenfalls ein Abkömmling der Hydratropasäure ist, befindet sich das Hydroxyl im Benzolkern, und zwar in der Parastellung. Ich habe von derselben zwei Proben untersuchen können, die eine stammte aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums, die zweite hatte mir v. Barth geschenkt.

Tab. 108. Phloretinsäure, $CH^3.CH(C^6H^4OH).COOH$.

$\mu_\infty = 376$.

| $v$ | $\mu_1$ | $\mu_2$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 64 | 12·53 | 12·45 | 3·55 | 0·00204 |
| 128 | 17·69 | 17·69 | 4·98 | 0·00204 |
| 256 | 24·78 | 24·36 | 6·98 | 0·00205 |
| 512 | 33·93 | 34·10 | 9·67 | 0·00203 |
| 1024 | 46·26 | 47·25 | 13·29 | 0·00200 |

$K = 0·00203$

Die Konstante der Hydratropasäure beträgt 0·00425, und das Para-Hydroxyl hat, genau wie bei der Benzoësäure, den Wert desselben auf etwas weniger als die Hälfte heruntergedrückt. Von dieser interessanten Beziehung werden unten noch weitere Beispiele gegeben werden.

Eine dritte isomere Verbindung, die als Abkömmling der Hydrozimmtsäure erkannt worden ist, ist die Hydroparacumarsäure, $C^6H^4(OH).CH^2.CH^2.COOH$. Die untersuchte Probe stammte gleichfalls aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums.

Tab. 199. Hydroparacumarsäure, $C^6H^4OH.C^2H^4.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 16·28 | 4·62 | 0·00175 |
| 256 | 22·75 | 6·46 | 0·00174 |
| 512 | 31·66 | 8·99 | 0·00174 |
| 1024 | 43·40 | 12·33 | 0·00170 |

$K = 0·00173$

Gegenüber der Muttersubstanz, der Hydrozimmtsäure ($K = 0·00227$), macht sich wiederum eine Schwächung durch das Para-Hydroxyl geltend, dieselbe beträgt aber in diesem Falle weniger als sonst, 1·3 statt 2. Ich glaubte deshalb anfangs, dass die Konstante falsch bestimmt sei, doch ergaben Messungen an einem Präparat, das mir v. Barth geschenkt hatte, ganz übereinstimmende Zahlen. Es wird also auch in diesem Falle die Ursache der geringeren Wirkung in der grösseren Entfernung des Benzolringes mit dem $p$-Hydroxyl zu suchen sein.

25. Ungesättigte Säuren. Die Berechnung meiner älteren Messungen an Acrylsäure ergiebt:

Tab. 110*. Acrylsäure, $C^2H^3.COOH$.

$\mu_\infty = 360$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 7·53 | 2·09 | 0·00558 |
| 16 | 10·6 | 2·95 | 0·00560 |
| 32 | 14·7 | 4·11 | 0·00550 |
| 64 | 20·3 | 5·64 | 0·00527 |

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 28·3 | 7·82 | 0·00518 |
| 256 | 39·1 | 10·85 | 0·00516 |
| 512 | 53·6 | 14·90 | 0·00509 |
| 1024 | 73·0 | 20·30 | 0·00506 |

$K = 0{\cdot}0056$

Mit Rücksicht auf die mehrfach erwähnten Verhältnisse meiner älteren Messungen ist $K = 0{\cdot}0056$ zu setzen. Die Zahl ist 4·2mal so gross, wie die der um zwei Wasserstoffatome reicheren Propionsäure.

Die Tabellen für die nächsten Homologen sind bereits früher (Tab. 42 bis 45) mitgeteilt worden; hier mögen die Werte der Konstanten nochmals zusammengestellt werden:

| | | |
|---|---|---|
| Crotonsäure | $C^3H^5.COOH$ | 0·00204 |
| Isocrotonsäure | „ | 0·00360 |
| Tiglinsäure | $C^4H^7.COOH$ | 0·00096 |
| Angelicasäure | „ | 0·00501 |

Buttersäure hat 0·00149, Valeriansäure 0·00161; während also beide Crotonsäuren der um $H^2$ reicheren Buttersäure überlegen sind, bleibt von den Säuren $C^4H^7.COOH$ die Tiglinsäure bedeutend hinter der Valeriansäure zurück.

Von höheren Homologen habe ich zunächst die Hydrosorbinsäure (aus Sorbinsäure durch Natriumamalgam dargestellt) untersucht. Sie ergab:

Tab. 111. Hydrosorbinsäure, $C^5H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 357.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 9·73 | 2·74 | 0·00241 |
| 64 | 13·70 | 3·84 | 0·00239 |
| 128 | 19·36 | 5·42 | 0·00242 |
| 256 | 27·02 | 7·58 | 0·00243 |
| 512 | 37·40 | 10·48 | 0·00240 |
| 1024 | 51·10 | 14·35 | 0·00235 |

$K = 0{\cdot}00241$

Die Leitfähigkeit der Hydrosorbinsäure schliesst sich der der Capronsäure ($K = 0{\cdot}00145$) in der gewöhnlichen Weise an. Sehr auffällig erweist sich dagegen die Sorbinsäure.

Tab. 112. Sorbinsäure, $C^5H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 16·2 | 4·58 | 0·00171 |
| 256 | 22·8 | 6·43 | 0·00172 |
| 512 | 31·9 | 9·01 | 0·00174 |
| 1024 | 44·3 | 12·52 | 0·00174 |

$K = 0{\cdot}00173$

Die Konstante ist zwar der der Capronsäure überlegen, sie ist dagegen geringer, als die der um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrosorbinsäure. Der Fall steht indessen nicht vereinzelt da. Tiglinsäure leitet gleichfalls schlechter, als Valeriansäure, und es steht zu vermuten, dass in beiden Fällen gleiche Ursachen die Abweichung von dem gewöhnlichen Verhalten bedingen.

Wie bekannt, erhält man bei der Darstellung der Sorbinsäure dieselbe zunächst als ein heftig riechendes Öl, welches bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien erst die gewöhnlichen fast geruchlosen Krystalle giebt. Der ursprünglichen Annahme, dass beide Stoffe isomer sind, widersprechen Fittig und Barringer,[1]) welche die flüssige „Parasorbinsäure" für unreine Sorbinsäure halten. Da indessen immerhin die Möglichkeit vorliegt, dass es sich um einen Fall von isomerer Umwandlung wie z. B. bei der Croton- und Isocrotonsäure handelt, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, auch die flüssige Säure auf ihre Leitfähigkeit zu untersuchen. Unmittelbar nach dem Umdestillieren mit Wasserdampf erhielt ich:

Tab. 113. Parasorbinsäure, $C^5H^7.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 27 | 7·60 | 2·15 | 0·00175 |
| 54 | 20·74 | 3·04 | 0·00176 |
| 108 | 14·84 | 4·23 | 0·00173 |
| 216 | 20·88 | 5·95 | 0·00174 |
| 432 | 28·99 | 8·20 | 0·00170 |
| 864 | 40·42 | 11·45 | 0·00172 |

$K = 0·00173$

Die Konstante der flüssigen Sorbinsäure stimmt vollkommen mit der der festen überein und beide Stoffe sind in Übereinstimmung mit Fittig und Barringer nicht für isomer, sondern für gleich zu halten.

Eine mit der Hydrosorbinsäure isomere Verbindung, $\alpha$-Methyl-$\beta$-Äthyl-Acrylsäure,[2]) habe ich von Lieben erhalten.

Tab. 114. Methyläthylacrylsäure, $C^5H^9.COOH$.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 38·18 | 7·24 | 2·05 | 0·00112 |
| 76·36 | 10·20 | 2·88 | 0·00112 |
| 152·7 | 14·39 | 4·02 | 0·00110 |
| 305·4 | 20·12 | 5·63 | 0·00110 |
| 610·9 | 27·27 | 7·73 | 0·00106 |
| 1222 | 38·28 | 10·80 | 0·00107 |

$K = 0·00111$

[1]) L. A. **161**, 325. 1871.

[2]) Lieben und Zeisel, Monatsh. **4**, 70. 1883.

Die Säure ist auffallend schwach; die Konstante bleibt hinter der der gesättigten Fettsäuren zurück und ist nur wenig grösser, als die der Tiglinsäure. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass sie dieser ähnlich konstituiert ist.

26. Zimmtsäure und Verwandtes. Die gleichen Beziehungen, welche oben an der Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure besprochen wurden, liegen bei den ungesättigten Verbindungen vor: Atropasäure ist $\alpha$-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure ist die entsprechende $\beta$-Verbindung. Beide Stoffe verhalten sich vollkommen ihrer Konstitution gemäss.

Tab. 115. Atropasäure, $CH^2:C(C^6H^5).COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 45·75 | 12·72 | 0·0145 |
| 256 | 61·02 | 17·35 | 0·0142 |
| 512 | 82·89 | 23·58 | 0·0142 |
| 1024 | 111·4 | 31·6 | 0·0143 |
| 2048 | 145·7 | 41·4 | 0·0143 |

$K = 0{\cdot}0143$

Die Hydratropasäure hat durch den Austritt zweier Wasserstoffatome eine bedeutende Vergrösserung der Konstanten auf etwa den dreifachen Wert erfahren. Zwischen Propion- und Acrylsäure beträgt das Verhältnis 4·2. Das Verhältnis zwischen Acrylsäure und Atropasäure endlich ist 1:2·6, etwas kleiner als das zwischen Propionsäure und Hydratropasäure 1:3·2.

Tab. 116. Zimmtsäure, $CH(C^6H^5):CH.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 32·16 | 9·11 | 0·00357 |
| 512 | 44·46 | 12·59 | 0·00354 |
| 1024 | 61·33 | 17·34 | 0·00355 |

$K = 0{\cdot}00355$

Entsprechend der entfernteren Stellung des negativen Phenyls ist Zimmtsäure erheblich schwächer, als Atropasäure. Das Verhältnis der Konstanten (1:4) ist grösser, als in ähnlichen Fällen. Zimmtsäure ist daneben aber auch schwächer, als Acrylsäure. Dies ist der erste Fall, dass durch den Eintritt des Phenyls eine Verkleinerung der Konstanten erfolgt. Indessen scheint eine Erklärung der Anomalie nicht aussichtslos, wenn man bedenkt, dass bei der Zimmtsäure, ebenso wie bei den Crotonsäuren, zwei räumlich isomere Formen möglich sein müssen und dass in solchen Fällen die gewöhnlichen Beziehungen Ausnahmen erleiden, wie sich das bei der Tiglinsäure und den $\beta$-Chlorcrotonsäuren (S. 242 und 245) bereits gezeigt hat.

Von den im Kerne hydroxylierten Zimmtsäuren oder Cumarsäuren habe ich zunächst die Paraverbindung (aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums) untersucht.

Tab. 117. **Paracumarsäure**, $C^6H^4(OH).C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 18·09 | 5·14 | 0·00217 |
| 256 | 15·19 | 7·16 | 0·00216 |
| 512 | 34·77 | 9·88 | 0·00212 |
| 1024 | 47·90 | 13·63 | 0·00210 |

$K = 0 \cdot 00216$

Wiederum erweist sich das Para-Hydroxyl schwächend; die Konstante der Paracumarsäure ist 1·6mal kleiner, als die der Zimmtsäure. Das Verhältnis ist infolge der grösseren Entfernung des $p$-Oxyphenyls nicht so gross, wie bei der Benzoësäure.

Ganz unerwartete Verhältnisse zeigen dagegen die Orthoverbindungen. Cumarsäure ergab:

Tab. 118. *o*-Cumarsäure, $C^6H^4(OH).C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 25·25 | 7·16 | 0·00216 |
| 512 | 34·83 | 9·90 | 0·00213 |
| 1024 | 48·22 | 13·71 | 0·00213 |

$K = 0 \cdot 00214$

Cumarsäure ist trotz ihres Ortho-Hydroxyls schwächer, als Zimmtsäure und hat nahezu dieselbe Konstante, wie die Paracumarsäure. Dass hier kein Irrtum vorliegt, zeigt das ganz ähnliche Verhalten der Umbellsäure (aus den Sammlungen des Wiener Polytechnikums).

Tab. 119. Umbellsäure, $C^6H^3(OH)^2.C^2H^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 16·89 | 4·82 | 0·00190 |
| 256 | 23·68 | 6·72 | 0·00189 |
| 512 | 32·53 | 9·24 | 0·00184 |
| 1024 | 44·90 | 12·50 | 0·00182 |

$K = 0 \cdot 00188$

Umbellsäure enthält ein Hydroxyl an der Ortho-, das zweite an der Parastelle des Benzolkerns. Als Paraoxyorthocumarsäure ist sie schwächer, als diese, sie ist aber auch schwächer, als die Paracumarsäure, obwohl sie deren Orthooxyderivat ist. Das Orthohydroxyl dieser ungesättigten Säuren wirkt also nicht erhöhend, sondern vermindernd auf die Konstante

ein. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch dies auffallende Verhalten sich durch die von Wislicenus[1]) angestellten Betrachtungen wird aufklären lassen.

Bei den Monobromzimmtsäuren finden ersichtlicherweise gleiche Verhältnisse statt, wie bei den Monochlorcrotonsäuren. Die aus Zimmtsäuredibromid entstandene sogenannte $\alpha$- und $\beta$-Bromzimmtsäure sind beide als räumlich isomere Verbindungen aufzufassen[2]), welche Brom am ersten Kohlenstoff neben dem Carboxyl enthalten und den Formeln

$$\frac{H}{C^6H^5} > C = C < \frac{Br}{COOH} \quad \text{und} \quad \frac{C^6H^5}{H} > C = C < \frac{Br}{COOH}$$

entsprechen.

Meine Messungen, die ich an neuerdings wieder hergestellten Präparaten ausführte, ergaben:

Tab. 120. $\alpha$-Bromzimmtsäure, $C^6H^5.CH:CBr.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 111 | 246 | 69·7 | 1·44 |
| 222 | 280 | 79·6 | 1·40 |
| 444 | 309 | 87·8 | 1·42 |
| 888 | 329 | 93·4 | 1·49 |

$K = 1·44$

Tab. 121. $\beta$-Bromzimmtsäure, $C^6H^5.CH:CBr.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 441 | 165·0 | 46·9 | 0·094 |
| 882 | 204·7 | 58·2 | 0·092 |
| 1764 | 246·2 | 69·7 | 0·092 |

$K = 0·093$

Der Unterschied beider Konstanten ist sehr bedeutend, er entspricht dem Verhältnis 1:55. Für die $\alpha$-Verbindung ist in Übereinstimmung mit Wislicenus die korrespondierende Lage von Phenyl und Carboxyl anzunehmen, für die $\beta$-Verbindung die von Wasserstoff und Carboxyl. Der Unterschied beider Stoffe ist sehr viel bedeutender, als bei den Crotonsäuren, denn bei diesen handelt es sich um den Austausch zweier basischer Substituenten von verschiedener Stärke, Wasserstoff und Methyl, während im vorliegenden Falle ein saurer, Phenyl, und ein basischer, Wasserstoff, ihren Platz wechseln.

Was schliesslich das Verhältnis zur Zimmtsäure anlangt, so hat die

[1]) a. a. O. S. 51.

[2]) Wislicenus, a. a. O. S. 48.

$\alpha$-Bromverbindung ein 450mal grössere Konstante, während die der $\beta$-Verbindung nur den 26fachen Wert aufweist. Da zwischen den beiden Crotonsäuren und ihren $\alpha$-Chlorverbindungen übereinstimmend der Faktor 1:36 beobachtet worden war, so liegt der Schluss nahe, dass als der $\beta$-Bromzimmtsäure entsprechend die gewöhnliche Zimmtsäure aufgefasst werden muss, während die der $\alpha$-Säure entsprechende Konfiguration noch unbekannt ist. Somit wäre die gewöhnliche Zimmtsäure mit der Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{H} > C = C < \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOH}$, in welcher Carboxyl und Wasserstoff korrespondierende Plätze einnehmen, zu bezeichnen. Der isomeren Verbindung würde dann die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C^6H^5} > C = C < \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOH}$ und eine Konstante vom angenäherten Wert $K = 0{\cdot}05$ zukommen. Wislicenus hat (a. a. O. S. 48) für die bekannte Zimmtsäure die letztere Formel als die wahrscheinlichere angenommen, doch stellt sie unzweifelhaft die weniger begünstigte Konfiguration dar, und es erscheint auffällig, dass bisher nur diese erhalten sein sollte. Auch müsste, wenn Zimmtsäure und $\alpha$-Bromzimmtsäure zusammengehören sollten, für den durch den Eintritt des Broms bedingten Faktor der beispiellos grosse Wert 450 angenommen werden. Diese Umstände sprechen so entschieden gegen die letztere Formel, dass mir dieselbe ganz unzulässig erscheint.

Aus beiden Bromzimmtsäuren entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff Phenylpropiolsäure, welche folgende Leitfähigkeit besitzt.

Tab. 122. Phenylpropiolsäure, $C^6H^5C^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 60 | 158·5 | 44·9 | 0·61 |
| 120 | 196·6 | 55·8 | 0·59 |
| 240 | 237·8 | 67·5 | 0·58 |
| 480 | 274·8 | 78·0 | 0·58 |
| 960 | 305·5 | 86·7 | 0·59 |

$K = 0{\cdot}59$

Die Konstante ist viel grösser, als die der $\beta$-Bromzimmtsäure ($K = 0{\cdot}093$); es zeigt sich also wiederum der Fall, dass aus einer bromhaltigen Säure durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine stärkere Säure entsteht. Für die $\alpha$-Verbindung ist das freilich nicht der Fall, da deren Konstante die der Phenylpropiolsäure um das 2·4fache übertrifft.

Endlich sei noch als hierhergehörig die $o$-Nitrophenylpropiolsäure erwähnt. Ein mehrfach umkrystallisiertes technisches Produkt ergab:

Tab. 123. *o*-Nitrophenylpropiolsäure, $C^6H^4NO^2.C^2.COOH$.

$\mu_\infty = 349$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 272 | 77·9 | 1·08 |
| 512 | 301 | 86·2 | 1·05 |
| 1024 | 322 | 92·1 | 1·05 |

$K = 1·06$

Die Konstante ist nicht ganz doppelt so hoch, als die der Muttersubstanz, während bei *o*-Nitrobenzoësäure der Faktor mehr als 100 beträgt. Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie bei der Nitrophenylglycolsäure (S. 185) und lassen sich auf gleiche Weise erklären.

27. Zweibasische Säuren. An einer früheren Stelle habe ich bereits angedeutet (S. 186), dass das Dissociationsgesetz zweibasischer Säuren keineswegs identisch ist mit dem eines Gases, von dem jede Molekel in drei andere zerfällt, sondern dass es sich vielmehr um die Superposition und gegenseitige Bedingtheit zweier Dissociationsvorgänge binären Charakters handelt. Denn die Dissociation der zweibasischen Säuren erfolgt nicht nach dem Schema $H^2R'' = H + H + R''$, sondern nach den beiden Formeln $H^2R'' = H + HR''$ und $HR'' = H + R''$. Glücklicherweise ist bei niedrigeren Phasen der Dissociation, bis $m = 0·5$ etwa, der erste Vorgang bei weitem überwiegend, so dass die auf das Molekulargewicht bezogenen Leitfähigkeitswerte sich noch gut der einfachen Dissociationsformel anschliessen, und nur wenn die Dissociation nach der Formel $H^2R = H + HR$ mehr als die Hälfte der vorhandenen Molekeln ergriffen hat, beginnt der Vorgang nach der zweiten Formel $HR'' = H + R''$ merklich zu werden. Es lässt sich dies auch aus der von Arrhenius entwickelten Theorie der isohydrischen Lösungen[1]) ableiten, nach welcher ein wenig dissociierter Stoff, hier $H + R''$, durch die Gegenwart eines stark dissociierten mit einem gleichen Jon, hier $H + HR''$, einen starken Rückgang seiner Dissociation erfährt.

Demgemäss lassen sich also auch für zweibasische Säuren Dissociationskonstanten bestimmen, wenn man die Rechnungen ganz wie früher ausführt, und nur solche Werte der Leitfähigkeit benutzt, für welche $m < 0·5$ ist; dieselben beziehen sich alsdann auf das erste oder stärkste Säurewasserstoffatom. Sind die Leitfähigkeiten, wie in vielen der untersuchten Fälle sich herausgestellt hat, grösser als 0·5 des Grenzwertes einbasischer Säuren, so ist eine genaue Berechnung der Konstanten nicht mehr ausführbar. Doch lassen sich noch einigermassen Schätzungen aus-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 296. 1888.

führen, wenn man die Verdünnungen aufsucht, bei welchen die verschiedenen Säuren gleiche oder annähernd gleiche relative Leitfähigkeit haben; die Konstanten verhalten sich dann umgekehrt wie diese „korrespondierenden“ Verdünnungen.

Die Bestimmung des Maximalwertes der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren endlich ist zur Zeit nicht auszuführen, da es sich zunächst um die Wanderungsgeschwindigkeit des Jons $HR''$ handelt. Ich habe mir daher mit Schätzungen geholfen, welche auf Grundlage der in einer früheren Arbeit [1]) mitgeteilten allgemeinen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Jonen in ganz genügender Annäherung möglich sind.

Nachstehend teile ich zunächst Messungen an Gliedern der Oxalsäurereihe mit, und schliesse daran die Besprechung der aus ihnen entstehenden mannigfaltigen Abkömmlinge.

Tab. 124. Oxalsäure, $(COOH)^2$.
$\mu_\infty = 365$ (?).

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ |
|---|---|---|
| 32 | 267 | 73·1 |
| 64 | 299 | 81·9 |
| 128 | 324 | 89·0 |
| 256 | 346 | 94·7 |
| 512 | 364 | — |
| 1024 | 383 | — |
| 2048 | 409 | — |

Oxalsäure ist schon bei einer Verdünnung von 32 l weit über die Hälfte dissociiert, so dass eine Berechnung der Konstanten aus diesen Zahlen nicht möglich ist. Auch unter Benutzung der Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen lässt sich kein sicheres Ergebnis gewinnen, denn wenn man die Wanderungsgeschwindigkeit des Jons $COOH.COO$ etwas grösser als die der Essigsäure, also $\mu_\infty = 365$ setzt, so nimmt die aus den Einzelwerten berechnete Konstante nicht zu, wie bei allen anderen zweibasischen Säuren, sondern ab. Versuchsfehler bedingen diese unerwartete Erscheinung sicher nicht. Ich habe dieselbe einstweilen nicht weiter verfolgt und behalte mir vor, seiner Zeit darauf zurückzukommen. Um einen Anhaltspunkt für weitere Vergleiche zu haben, sei bemerkt, dass die Konstante der Oxalsäure sich auf rund $K = 10$ schätzen lässt.

Schon das zweite Glied der Reihe, die Malonsäure, ergiebt bei der Berechnung eine grosse Beständigkeit der Konstanten, dissociiert sich also

[1]) Diese Zeitschr. 2, 840. 1888.

wie eine einbasische Säure, indem das zweite Carboxyl innerhalb des untersuchten Gebietes fast ganz unthätig bleibt; erst über 1000 l hinaus macht sich seine Wirkung geltend.

Tab. 125. Malonsäure, $CH^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 53·07 | 14·85 | 0·159 |
| 32 | 72·32 | 20·20 | 0·159 |
| 64 | 97·15 | 27·15 | 0·158 |
| 128 | 128·5 | 35·9 | 0·157 |
| 256 | 165·9 | 46·4 | 0·157 |
| 512 | 208·8 | 58·6 | 0·162 |
| 1024 | 253·2 | 70·8 | 0·168 |
| 2048 | 294·5 | 82·3 | 0·187 |

$K = 0·158$

Die Malonsäure ist bedeutend schwächer, als die Oxalsäure; die Konstante ist etwa 60mal kleiner. Um so viel geringer ist der gegenseitige Einfluss der Carboxyle durch die Zwischenlagerung der Gruppe $CH^2$ geworden.

Auch die weiteren Glieder der Oxalsäurereihe dissociieren sich wie einbasische Säuren; die Konstante der Bernsteinsäure ändert sich durch das ganze untersuchte Gebiet nicht.

Tab. 126. Bernsteinsäure, $C^2H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 11·40 | 3·20 | 0·00662 |
| 32 | 16·03 | 4·50 | 0·00662 |
| 64 | 22·47 | 6·32 | 0·00667 |
| 128 | 31·28 | 8·80 | 0·00664 |
| 256 | 43·50 | 12·24 | 0·00668 |
| 512 | 59·51 | 16·75 | 0·00659 |
| 1024 | 81·64 | 22·95 | 0·00668 |
| 2048 | 109·5 | 30·82 | 0·00671 |

$K = 0·00665$

Der Wert von $K$ hat gegen Malonsäure wiederum stark abgenommen, doch bei weitem nicht in dem Masse, wie zwischen Oxalsäure und Malonsäure, wo das Verhältnis etwa 60 : 1 ist, während es hier 24 : 1 beträgt.

Noch geringer werden stufenweise die Verschiedenheiten der Konstanten für die weiteren Homologen. Glutarsäure und Adipinsäure habe ich in vollkommen reinem Zustande von Wislicenus erhalten; Korksäure und Sebacinsäure waren käufliche, durch Umkrystallisieren gereinigte

Präparate und Pimelinsäure fand sich in den Sammlungen des hiesigen Institutes vor.

Tab. 127. Glutarsäure, $C^3H^6(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 19·00 | 5·37 | 0·00476 |
| 128 | 26·48 | 7·48 | 0·00472 |
| 256 | 36·82 | 10·43 | 0·00475 |
| 512 | 51·00 | 14·42 | 0·00475 |
| 1024 | 70·02 | 19·80 | 0·00477 |

$K = 0·00475$

Die Konstante der Bernsteinsäure verhält sich zu der der Glutarsäure, wie 1·4 : 1; die grossen Sprünge zwischen den drei ersten Gliedern sind verschwunden. Der wesentlichste Theil des gegenseitigen Einflusses der Carboxyle ist demnach auf die durch zwei zwischengelagerte Kohlenstoffatome gemessene Entfernung beschränkt und darüber hinaus bleibt nur ein geringer Rest der Wirkung übrig.

Tab. 128. Adipinsäure, $C^4H^8(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 11·92 | 3·39 | 0·00372 |
| 64 | 16·74 | 4·76 | 0·00372 |
| 128 | 23·48 | 6·67 | 0·00372 |
| 256 | 32·57 | 9·25 | 0·00369 |
| 512 | 45·22 | 12·85 | 0·00370 |
| 1024 | 62·06 | 17·65 | 0·00369 |

$K = 0·00371$

Tab. 129. Pimelinsäure, $C^5H^{10}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 16·42 | 3·68 | 0·00359 |
| 128 | 23·03 | 6·57 | 0·00361 |
| 256 | 31·91 | 9·10 | 0·00356 |
| 512 | 44·16 | 12·59 | 0·00354 |
| 1024 | 60·88 | 17·37 | 0·00356 |

$K = 0·00357$

Tab. 130. Korksäure, $C^6H^{12}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 14·00 | 4·00 | 0·00261 |
| 128 | 19·52 | 5·55 | 0·00255 |
| 256 | 27·24 | 7·78 | 0·00257 |
| 512 | 38·36 | 10·96 | 0·00263 |
| 1024 | 52·34 | 14·95 | 0·00257 |

$K = 0·00258$

Tab. 131. Sebacinsäure, $C^8H^{16}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 256 | 26·25 | 7·50 | 0·00237 |
| 512 | 36·09 | 10·30 | 0·00231 |
| 1024 | 50·08 | 14·32 | 0·00234 |

$K = 0{\cdot}00234$

Alle diese Säuren zeigen sehr gleichförmige Verhältnisse; die Konstanten nehmen langsam und regelmässig ab. Nur bei der Pimelinsäure ist ein Wert gefunden worden, der sich nicht völlig regelmässig in die Reihe fügt. Indessen ist derselbe auch ohnedies ein wenig zweifelhaft, da die geringe Menge des vorgefundenen Präparates eine eingehende Prüfung und Reinigung verhinderte. Die letzten Säuren kommen in ihrer Leitfähigkeit der Essigsäure, $K = 0{\cdot}00180$, und den höheren Fettsäuren ($K = 0{\cdot}0015$) bereits nahe, zum Zeichen, dass der gegenseitige Einfluss der Carboxyle bereits sehr gering geworden ist. Gleichzeitig findet sich hier wiederum ein Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Elektrolyse zweibasischer Säuren. Berechnet man nämlich die Dissociationskonstante z. B. für Sebacinsäure unter der Voraussetzung, beide Carboxyle dissociierten sich d. h. bezieht man sie auf ein Äquivalent, so erhält man, abgesehen von der schlechten Übereinstimmung, $K = 0{\cdot}0011$, also kleiner, als die der schwächsten Fettsäuren. Ein derartiges Ergebnis steht aber im Widerspruch mit der ausnahmslos durch die Wechselwirkung der Carboxyle eintretenden Verstärkung der Leitfähigkeit und beweist somit die Unzulässigkeit der gemachten Voraussetzung.

Neben den eigentlich homologen Säuren, die vorstehend Erwähnung fanden, habe ich eine Reihe von Abkömmlingen derselben mit „verzweigten“ Ketten untersucht. Zunächst teile ich die Berechnung meiner älteren Messungen an methylierten und äthylierten Malonsäuren mit.

Tab. 132*. Methylmalonsäure, $CH(CH^3)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 39·8 | 11·15 | 0·087 |
| 32 | 54·8 | 15·36 | 0·087 |
| 64 | 74·2 | 20·79 | 0·085 |
| 128 | 99·5 | 27·90 | 0·083 |
| 256 | 131 | 36·70 | 0·083 |
| 512 | 168 | 47·1 | 0·082 |
| 1024 | 209 | 58·6 | 0·081 |

$K = 0{\cdot}087$

Tab. 133*. Äthylmalonsäure, $CH(C^2H^5)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 47·2 | 13·26 | 0·127 |
| 32 | 64·5 | 18·14 | 0·126 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 87·0 | 24·45 | 0·124 |
| 128 | 115 | 32·35 | 0·121 |
| 256 | 149 | 41·9 | 0·118 |
| 512 | 188 | 52·8 | 0·116 |
| 1024 | 229 | 64·4 | 0·114 |

$K = 0·127$

Tab. 134*. Dimethylmalonsäure, $C(CH^3)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 37·2 | 10·45 | 0·0761 |
| 32 | 51·6 | 14·50 | 0·0770 |
| 64 | 70·5 | 19·82 | 0·0766 |
| 128 | 95·1 | 26·73 | 0·0762 |
| 256 | 126 | 35·4 | 0·0758 |
| 512 | 162 | 45·6 | 0·0746 |
| 1024 | 204 | 57·4 | 0·0755 |
| 2048 | | | |

$K = 0·077$

In den vorstehenden Tabellen nehmen, wie überall bei meinen älteren Messungen, infolge der mehrfach erwähnten Fehlerquelle die Konstanten langsam ab. Die ersten Werte verdienen das meiste Zutrauen.

Da die Konstante der Malonsäure 0·158 beträgt, so sieht man, dass sämtliche substituierten Malonsäuren schwächer sind, als ihre Muttersubstanz, und zwar bewirkt der Eintritt eines Äthyls eine geringere Schwächung, als der eines Methyls; am schwächsten ist die Dimethylmalonsäure. Es hält schwer, sich eine plausible Vorstellung über die Ursache dieser Verhältnisse zu bilden.

Im Gegensatz zu den methylierten Malonsäuren ist die Methylbernsteinsäure oder gewöhnliche Brenzweinsäure stärker als ihre Muttersubstanz. Ich habe darauf schon in meiner älteren Abhandlung hingewiesen, und finde an neuen Präparaten dasselbe Ergebnis.

Tab. 135. Brenzweinsäure, $C^2H^3(CH^3)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 18·17 | 5·14 | 0·0087 |
| 64 | 25·44 | 7·18 | 0·0087 |
| 128 | 35·32 | 9·98 | 0·0086 |
| 256 | 48·78 | 13·81 | 0·0086 |
| 512 | 66·60 | 18·83 | 0·0085 |
| 1024 | 90·38 | 25·50 | 0·0085 |
| 2048 | 121·1 | 34·30 | 0·0087 |

$K = 0·0086$

In gleichem Sinne von der Bernsteinsäure verschieden sind die von

Bischoff[1]) dargestellten und von P. Walden untersuchten räumlich isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren.

Tab. 136. Anti-Diäthylenbernsteinsäure, $C^2H^2(C^2H^5)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 34·9 | 9·05 | 0·0343 |
| 64 | 48·2 | 13·74 | 0·0342 |
| 128 | 65·8 | 18·75 | 0·0338 |
| 256 | 88·3 | 25·15 | 0·0330 |
| 512 | 115·8 | 33·1 | 0·0320 |
| 1024 | 146·2 | 41·7 | 0·0291 |
| 2048 | 176·3 | 50·3 | 0·0249 |

$K = 0·0343$

Tab. 137. Para-Dimethylbernsteinsäure, $C^2H^2(C^2H^5)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 29·7 | 8·47 | 0·0245 |
| 64 | 41·2 | 11·75 | 0·0245 |
| 128 | 57·3 | 16·34 | 0·0249 |
| 256 | 77·0 | 21·95 | 0·0241 |
| 512 | 102·3 | 29·2 | 0·0235 |
| 1024 | 132·8 | 37·9 | 0·0225 |
| 2048 | 165·6 | 47·3 | 0·0207 |

$K = 0·0245$

Die Werte der Konstanten zeigen gleichfalls, ebenso wie bei den von mir in Riga ausgeführten Bestimmungen,[2]) eine anfangs langsame, später schnellere Abnahme in Folge ammoniakhaltigen Wassers, doch lassen sich die ersten Werte als bis auf ein oder zwei Prozent sicher ansehen.

Beide Säuren sind ganz erheblich stärker, als Bernsteinsäure, deren Konstante $K = 0·00665$ beträgt. Die Verhältniszahlen sind 5·2 und 3·7. In der schwächeren Parasäure sind vermutlich die Atome so geordnet, dass ein vollständigerer innerer Ausgleich der wirksamen Affinitäten möglich ist, als in der Antisäure, so dass die Wirkung nach aussen geringer ist. Wieweit dieser Schluss mit den Anschauungen über die räumliche Anordnung der Atome in beiden Säuren im Einklang steht, muss zunächst dem Entdecker derselben zu erörtern überlassen bleiben.

## 28. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalsäure.

Tab. 138. Oxaminsäure, $CONH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 146·4 | 40·3 | 0·85 |
| 64 | 183·5 | 50·5 | 0·81 |

[1]) Ber. d. chem. Ges. **21**, 2089. 1888.

[2]) Die vorstehenden Messungen wurden gleichfalls in Riga gemacht.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 226·2 | 62·3 | 0·80 |
| 256 | 265·5 | 73·2 | 0·78 |
| 512 | 300·2 | 82·7 | 0·77 |
| 1024 | 327·0 | 90·1 | 0·80 |

$K = 0{\cdot}80$

Tab. 139. Oxalursäure, $CONHCONH^2.COOH$.

$\mu_\infty = 360.$

| $v$ | $\mu$ | $m$ |
|---|---|---|
| 64 | 284 | 78·9 |
| 128 | 311 | 86·4 |
| 256 | 330 | 91·7 |
| 512 | 342 | 94·8 |
| 1024 | 350 | 97·3 |

$K = 4{\cdot}5$

Beide Säuren leiten sehr gut und kommen bei höheren Verdünnungen ihrem Maximum ganz nahe. Während sich aber bei der Oxaminsäure die Konstante noch einigermassen berechnen lässt (die Fehler machen sich mit dem 4 bis 10fachen Betrage geltend), so geht das bei der Oxalursäure nicht an, und man muss sich dort mit einer Schätzung begnügen.

Vergleicht man die Zahl mit der Oxalsäure $K = 10$, so ergiebt sich, dass die Amidgruppe die Konstanten auf etwa den zwölften Teil ihres Wertes herabgedrückt hat. Der Harnstoffrest dagegen übt nur einen sehr unerheblichen Einfluss aus; die Konstante der Oxalursäure ist etwa die Hälfte von der der Oxalsäure. Es stimmt dies mit den sehr schwach basischen Eigenschaften des Harnstoffs überein.

Tritt das negative Phenyl in das Amid der Oxaminsäure, so wird die Säure stärker, wenn auch nicht erheblich. Durch Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin in äquimolekularen Verhältnissen auf 140°, bis der theoretische Gewichtsverlust eingetreten war, und wiederholtes Umkrystallisieren, zunächst aus verdünnter Salzsäure, um Anilin zu entfernen, sodann aus reinem Wasser, stellte ich mir Oxanilsäure her, welche folgende Zahlen ergab:

Tab. 140. Oxanilsäure, $CO(NHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 161·2 | 46·0 | 1·22 |
| 64 | 200·5 | 57·2 | 1·20 |
| 128 | 241·7 | 68·9 | 1·19 |
| 256 | 279·6 | 79·7 | 1·22 |
| 512 | 308·1 | 87·8 | 1·23 |
| 1024 | 322·7 | 91·9 | — |

$K = 1{\cdot}21$

Wendet man statt des Anilins andere Amidverbindungen an, so lassen sich auf die eben beschriebene Weise sehr mannigfaltige Abkömmlinge der Oxalsäure gewinnen. Ich habe von solchen die *o*- und *p*-Chloroxanilsäure, sowie die *p*-Oxaltoluidsäure untersucht.

Tab. 141. *o*-Chloroxanilsäure, $CO(NHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 191·9 | 54·8 | 2·07 |
| 64 | 233·1 | 66·4 | 2·05 |
| 128 | 270·0 | 76·8 | 1·98 |
| 256 | 302·4 | 85·8 | 2·02 |
| 512 | 323·0 | 91·9 | 2·02 |
| 1024 | 334·8 | 95·6 | 2·01 |

$K = 2·03$

Das in der Orthostelle befindliche Chloratom macht seine Wirkung durch eine Verstärkung der Säure geltend, doch beträgt dieselbe weit weniger, als die analoge Substitution in der Benzoësäure. Die Erklärung dafür ist die gleiche, wie sie bei den substituierten Phenylglycolsäuren gegeben wurde: die grössere Entfernung zwischen dem Carboxyl und dem substituierenden Chlor bedingt einen geringeren Einfluss desselben auf das Säurewasserstoffatom.

Noch geringer wird der Einfluss von der Parastelle des Phenyls aus, indem die entsprechende Säure nur wenig stärker ist, als die Oxanilsäure selbst.

Tab. 142. *p*-Chloroxanilsäure, $CO(NHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 285·8 | 81·4 | 1·39 |
| 512 | 312·6 | 89·1 | 1·42 |
| 1024 | 330·0 | 93·8 | 1·49 |

$K = 1·40$

Eine aus Paratoluidin und Oxalsäure dargestellte *p*-Oxaltoluidsäure erwies sich etwas schwächer, als Oxanilsäure, was durch den basischen Charakter des Methyls erklärlich ist.

Tab. 143. *p*-Oxaltoluidsäure, $CO(NHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 223·5 | 64·0 | 0·89 |
| 256 | 263·1 | 75·3 | 0·90 |
| 512 | 292·3 | 83·9 | 0·85 |
| 1024 | 314·8 | 90·7 | 0·86 |

$K = 0·88$

(Der Schluss folgt im nächsten Heft.)

# Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen.

Von

**J. W. Retgers.**

Wenn man in einem der chemischen Lehrbücher die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte des spezifischen Gewichts eines Salzes mit einander vergleicht, so zeigen sich in den einzelnen Angaben nicht unbeträchtliche Differenzen, und man ist über diese Abweichungen um so mehr erstaunt, als die betreffenden Salze doch sehr leicht chemisch rein darzustellen sind.

Es sei mir erlaubt, dies an einigen Beispielen zu erläutern.[1])

Kaliumsulfat, ($K_2SO_4$), spez. Gew. 2·625 Filhol.
„ „ 2·656 Joule u. Playfair.
„ „ 2·653 Schiff.
„ „ 2·658 Schröder.

Die am meisten abweichenden Zahlen ergeben also eine Differenz von 0·033 (= 2·658—2·625).

Kaliumnitrat, ($KNO_3$), spez. Gew. 2·143 Grassi.
„ „ 2·096—2·108 Joule u. Playfair.
„ „ 2·086 Schröder.
„ „ 2·100 Schiff.
„ „ 2·126 Buignet.
„ „ 2·11 Kopp.
„ „ 2·07 Page.

Die grösste Differenz ist also 2·143—2·07 = 0·073.

Ammoniumnitrat, ($NH_4NO_3$), spez. Gew. 1·791 Schröder.
„ „ 1·709 Schiff.
„ „ 1·723 Buignet.

Grösste Differenz 1·791—1·709 = 0·082.

Magnesiumsulfat, ($MgSO_4$+7aq.), sp. Gew. 1·751 Filhol.
„ „ 1·683 Joule u. Playfair.
„ „ 1·685 Schiff.
„ „ 1·675 Buignet.

Grösste Differenz 1·751—1·675 = 0·076.

[1]) Die folgenden Zahlen sind dem Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie von C. F. Rammelsberg entnommen.

Zinksulfat, ($ZnSO_4 + 7$ aq.), spez. Gew. 2·036 Filhol.
„ „ 1·953 Schiff.
„ „ 1·957 Buignet.
Grösste Differenz 2·036—1·953 = 0·083.
Kupfersulfat, ($CuSO_4 + 5$ aq.), spez. Gew. 2·286 Filhol.
„ „ 2·24—2·29 Joule u. Playfair.
„ „ 2·302 Buignet.
„ „ 2·33 Rüdorff.
Grösste Differenz 2·33—2·24 = 0·09.

Es sind dies sämtlich Beispiele von Differenzen in der zweiten Decimale, also schon sehr ansehnlicher Art; aber es kommen noch grössere vor, z. B.:

Chlornatrium, ($NaCl$), spez. Gew. 2·207 Grassi.
„ „ 2·240 Filhol.
„ „ 2·195 Deville.
„ „ 2·204 „
„ „ 2·148 Schiff.
„ „ 2·145 Buignet.
„ „ 2·154 Haagen.
„ „ 2·137 Rüdorff.
Hier beträgt die grösste Differenz schon 2·240—2·137 = 0·103.
Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, spez. Gew. 1·761 Joule u. Playfair.
„ „ 1·628 Schiff.
„ „ 1·771 Schröder.
„ „ 1·750 Buignet.
„ „ 1·765 Clarke.
Grösste Differenz 1·771—1·628 = 0·143.
Natriumnitrat, $NaNO_3$, spez. Gew. 2·261 Joule u. Playfair.
„ „ 2·256 Schröder.
„ „ 2·24 Kopp.
„ „ 1·90 Page.
Hier hat man also die enorme Differenz von 2·261—1·90 = 0·361.

Fast ebenso grosse Unterschiede bieten die beiden folgenden Salze:

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, spez. Gew. 4·472 Joule u. Playfair.
„ „ 4·581 Filhol.
„ „ 4·509 Schröder.
„ „ 4·235 Buignet.
Grösste Differenz 4·581—4·235 = 0·346.
Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, spez. Gew. 3·161 Joule u. Playfair.
„ „ 3·20 Filhol.
„ „ 3·228 Kremers.
„ „ 3·23 Schröder.
„ „ 3·404 Buignet.
Grösste Differenz 3·404—3·161 = 0·243.

Obige Beispiele mögen genügen.

Man fragt sich nun, wie es möglich ist, dass bei Salzen, die so leicht rein darzustellen sind, Unterschiede im spezifischen Gewichte bis in die erste Decimale vorkommen können, während man das spezifische Gewicht nach den gewöhnlichen Methoden doch leicht bis in die zweite Decimale genau bestimmen kann.

Es ist einleuchtend, dass die Ursachen der Fehler bei diesen Bestimmungen nur liegen können:

a) in der Inhomogenität der betreffenden Salze,

b) in der mangelhaften Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung.

Bringt man Krystalle von verschiedenen Salzen unter das Mikroskop, so ist man überrascht von der Unreinheit derselben. Man trifft äusserst selten ein ganz kompaktes, homogenes Kryställchen an; fast alle sind verunreinigt durch *Einschlüsse von Mutterlauge*, während manche auch *Luftblasen* enthalten (diese stammen von der in den Salzlösungen gelösten Luft, welche sich merkwürdiger Weise bei der Krystallisation auszuscheiden scheint; denn Kryställchen, welche sich am Boden des Gefässes gebildet haben und also vor jeder direkten Berührung mit der Atmosphäre geschützt sind, enthalten oft zahlreiche Gaseinschlüsse.)

Die Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse sind oft mit blossem Auge kaum zu unterscheiden, oder sie zeigen sich wie ein kaum merkbares, trübes Wölkchen, so dass man glauben sollte, dass ihnen kein wesentlicher Einfluss zuzuschreiben wäre. Doch sind es gerade *diese winzigen Einschlüsse*, welche, wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht, das spezifische Gewicht so stark beeinflussen. Absolut reine, kompakte Substanz kann *nur ein* bestimmtes spezifisches Gewicht zeigen.

Man könnte, um diese homogene Substanz zu erlangen, eine grosse Zahl von Krystallen unter dem Mikroskope untersuchen und absolut reine Kryställchen auswählen.

Dies würde aber eine höchst zeitraubende Beschäftigung sein, selbst wenn man anstatt des Mikroskopes die Lupe benutzt, obwohl man auch hierbei Gefahr läuft, wegen des oft geringen Unterschiedes im Brechungsexponent zwischen Krystallsubstanz und Mutterlauge leicht kleine Einschlüsse zu übersehen. Ausserdem ist es bei einigen Salzen, z. B. Salpeter, so gut wie unmöglich, auf diese Weise auch nur *einen reinen* Krystall zu bekommen; sämtliche Krystalle sind hier so verunreinigt, dass man Hunderte durchsehen müsste, ehe sich ein zur spezifischen Gewichtsbestimmung brauchbarer finden würde.

Dies alles veranlasste mich, eine andere Art der Reinigung zu suchen, bei welcher mit einem Male die wenigen, homogenen Krystalle von der

grossen Menge der unreinen getrennt werden könnten. Ich glaube dies gefunden zu haben in der Fraktionierung mittelst einer schweren Flüssigkeit, welche nicht lösend auf die Krystalle einwirkt. Bis jetzt ist nur eine derartige Flüssigkeit bekannt, nämlich Jodmethylen, $CH_2J_2$ (spez. Gew. = 3·3), welche 1886 von Brauns[1]) zur Trennung von Mineralien empfohlen wurde.

Trägt man eine grosse Menge trockne Kryställchen eines Salzes, z. B. $K_2SO_4$, in Jodmethylen ein, welches sich am besten in einem geräumigen Scheidetrichter befindet, und verdünnt alsdann diese Flüssigkeit unter fleissigem Umrühren mit Benzol, so werden bei einem gewissen Grade der Verdünnung ein paar Kryställchen sinken, während die grosse Menge der Krystalle oben auf der Flüssigkeit schwimmend bleibt. Fährt man fort, die Flüssigkeit langsam mit Benzol zu verdünnen, so sinken schliesslich alle Krystalle nach einander.

Betrachtet man die bei den verschiedenen Verdünnungen abgezapften Krystallportionen unter dem Mikroskope, so zeigt sich, dass die zuerst gefallenen Krystalle ganz oder fast ganz rein sind, dass die leichteren mehr und mehr Einschlüsse enthalten, während die zuletzt gesunkenen von Interpositionen überfüllt sind und deshalb dem blossen Auge schon ganz trübe und fast opak erscheinen.

Wenn die Krystalle mit chemisch reiner Substanz und destilliertem Wasser bereitet sind, sind die einzig möglichen Verunreinigungen nur Mutterlauge und Lufteinschlüsse. Beide sind immer leichter als die Krystallsubstanz selber; eine Verunreinigung mit einer spezifisch schweren Substanz kann nicht eintreten, folglich müssen die schwersten Kryställchen die reinsten sein.

Die Flüssigkeit von Jodmethylen und Benzol giebt uns also nicht allein Gelegenheit die ganz reinen Krystalle abzuscheiden, sondern ermöglicht auch, wenn wir das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bestimmen, worin die zuerst praecipitierten Krystalle schweben, direkt das spezifische Gewicht der reinen Krystallsubstanz zu finden.

Die Einfachkeit der Methode ist also einleuchtend. Auch ihre Genauigkeit ist eine viel grössere als die der jetzt angewendeten Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts. Ein Blick auf die von mir angegebenen Zahlen am Ende dieser Arbeit genügt, um jeden davon zu überzeugen: die Methode wurde auf verschiedene Weise modifiziert, es wurde mit verschiedenen Apparaten, mit verschiedenen Flüssigkeiten und mit ganz verschiedenen Krystallen gearbeitet; das Resultat war jedoch

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral. 1886. II, 72.

immer eine Zahl, welche höchstens um eine Einheit der dritten Dezimale unsicher war.

Zum Überfluss habe ich noch ein paar Salze auf zwei bis drei verschiedene Arten chemisch dargestellt, und nach Fraktionierung der hieraus erhaltenen Krystalle das spezifische Gewicht der schwersten bestimmt.

Zu der letzten Art von Kontrolle wählte ich das Kaliumsulfat, das ich auf dreifach verschiedene Weise bereitete: 1) wurde das gewöhnliche Salz, welches unter dem Namen „chemisch reines schwefelsaures Kalium" in den Handel kommt, durch Umkrystallisieren gereinigt und die Krystalle nach der erwähnten Methode mittelst $CH_2J_2$ getrennt und ihr spezifisches Gewicht bestimmt; 2) wurde aus chemisch reiner Schwefelsäure und Kaliumkarbonat eine neutrale Lösung bereitet und die durch Eindampfen derselben erhaltenen Krystalle in derselben Weise behandelt; 3) wurde käufliches reines Kaliumhydrosulfat ($KHSO_4$) in einem Platintiegel geschmolzen, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen, die Schmelze in Wasser gelöst und umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle mit $CH_2J_2$ behandelt.

Ich erhielt in dieser Weise die folgenden Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Spez. Gew. von | $K_2SO_4$ | bereitet aus | dem reinen Handelssalz: | 2·666 | bei 20° |
| „ „ „ | $K_2SO_4$ | „ „ | $K_2CO_3$ und $H_2SO_4$: | 2·664 | bei 23° |
| „ „ „ | $K_2SO_4$ | „ „ | $KHSO_4$: | 2·665 | bei 22° |

Im Nachfolgenden werde ich von diesen drei Zahlen nicht das Mittel nehmen, sondern die erste Zahl; es scheint mir diese Zahl die genaueste zu sein, da zu dieser Untersuchung eine sehr grosse Menge Krystalle benutzt werden konnten.

Ein zweites Salz, mit welchem ich die Methode prüfte, war Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Es wurde auf zweierlei Art bereitet: 1) Durch Umkrystallisieren des reinen, neutralen schwefelsauren Ammons des Handels, und 2) durch Vermischen von reiner Schwefelsäure mit reinem Ammoniumkarbonat.

Ich erhielt die Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Spez. Gew. von | $(NH_4)_2SO_4$ | bereitet aus | d. reinen Handelssalz | = 1·774 | bei 20° |
| „ „ „ | $(NH_4)_2SO_4$ | „ „ | $(NH_4)_2CO_3$ u. $H_2SO_4$ | = 1·776 | bei 20° |

(Auch hier verdient die erste Zahl das meiste Vertrauen.)

Wie man sieht, sind die spezifischen Gewichte, auf wie verschiedene Weise die Krystalle auch erhalten sind, genügend gleich, um die Methode sofort als eine brauchbare zu bezeichnen.

Ich muss noch hinzufügen, dass jedesmal die schwerste Portion der Krystalle vor der endgültigen Bestimmung des spezifischen Gewichts unter

dem Mikroskope geprüft wurde, da es immer möglich sein konnte, dass unter den sämtlichen Krystallen kein vollkommen reiner vorhanden war. Dies war aber nie der Fall, stets waren unter den 4 oder 5 schwersten Kryställchen einige absolut homogene zu finden, die mit der Pincette aufgenommen und zur definitiven spezifischen Gewichtsbestimmung gebraucht wurden.

---

Was die Genauigkeit dieser Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung betrifft, so muss betont werden, das dies Verfahren ganz abweichend von den früher existierenden Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung fester Körper ist, da diese letzteren auf dem Prinzipe der Flüssigkeitsverdrängung beruhen, während bei Anwendung schwerer Flüssigkeiten der feste Körper schweben muss, und man nachher das spezifische Gewicht der Flüssigkeit selbst bestimmt. Da es wohl nicht zu bezweifeln ist, dass man das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit genauer bestimmen kann als das eines festen Körpers, so ist jedenfalls die von mir gebrauchte Methode ebenso genau, wie die früher angewendeten.

Betrachten wir diese Sache etwas näher:

Wenn man es mit absolut homogenen Substanzen zu thun hat, so wird die Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst Schwebung in einer schweren Flüssigkeit keine besonderen Vorteile bieten gegenüber den beiden anderen, am meisten gebräuchlichen Methoden, nämlich der mittelst des Pyknometers und der mit der hydrostatischen Wage, vorausgesetzt, dass man es mit nicht zu kleinen Fragmenten zu thun hat.

Würde man das spezifische Gewicht eines kompakten Glases, z. B. von ungefähr 1 ccm Grösse, im Pyknometer bestimmen, so liesse sich sehr gut das spezifische Gewicht bis in die dritte Dezimale richtig finden.

Ein ähnliches Resultat würde bei Anwendung noch grösserer homogener Stücke die Methode der hydrostatischen Wage geben. Unter solchen Umständen würde die Methode mittelst Schwebung in einer schweren Flüssigkeit kaum eine grössere Genauigkeit darbieten, als die beiden eben erwähnten, und es würden auf diese Weise die Vorteile der von mir gebrauchten Methode kaum zum Vorschein kommen.

Ganz anders wird die Sache, wenn man nur über ganz kleine Objekte verfügen kann, wie z. B. gerade in unserem Fall, wo man oft nur ein paar absolut reine Kryställchen von oft weniger als 1 Kubikmillimeter Grösse bekommt.

Wollte man hier die beiden ersten Methoden benutzen (wobei man natürlich kein Wasser, sondern eine nicht lösende Flüssigkeit: Petroleum,

Amylalkohol oder Benzol anwendet), so würden die Beobachtungsfehler ganz enorm auf das Resultat einwirken, während die Methode der Schwebung gerade hier ebenso genaue Resultate liefert, da ein kleiner Krystall ebenso gut schwebt als ein grosser, und die Bestimmung des spezifischen Gewichts der schweren Flüssigkeiten in beiden Fällen eine ganz ähnliche Operation ist.

Wie wenig Wert die beiden ersten Methoden haben, wenn es sich um kleine Fragmente handelt, zeigte schon Gisevius.[1]) Er fand z. B. für ein kleines Stückchen Augit mit dem Pyknometer das spezifische Gewicht 3·23 und mit der hydrostatischen Wage 3·00. Es genügt dieses Beispiel, um die Unbrauchbarkeit der beiden Methoden klar zu legen.

Also nur in solchen Fällen, wo man ziemlich grosse, ganz kompakte Krystalle zur Verfügung hat, würde die Anwendung der beiden ersten Methoden gerechtfertigt sein. Solche grosse und reine Krystalle zu erhalten, ist aber praktisch so gut wie unmöglich. Ich habe z. B. bei Krystallisationsversuchen 1—1·5 ccm grosse Kaliumsulfatkrystalle erhalten, welche, mit dem blossen Auge betrachtet, ideal rein und homogen aussahen. Bestimmte man aber ihr spezifisches Gewicht, so bekam man immer etwas niedrigere Werte als bei absolut reinen kleinen Krystallen. Betrachtete man die grossen Krystalle alsdann unter dem Mikroskope, so zeigten sie immer noch Flüssigkeitseinschlüsse und bisweilen sogar ein paar Luftbläschen. Diese Einschlüsse sind jedoch in den grossen und augenscheinlich reinen Krystallen selten so zahlreich, dass sie das spezifische Gewicht stark beeinflussen würden, selbst wenn man dies nach den beiden „Verdrängungsmethoden" bestimmte: höchstens würde man Differenzen in der zweiten Dezimale bekommen.

Ganz fehlerhaft ist es aber, wie es leider gewöhnlich geschieht, dass man das Pyknometer mit einigen kleinen Krystallen füllt, welche nicht ganz frei von Einschlüssen sind; denn solche Krystalle differieren, wie ich in zahlreichen Fällen beobachtete, ganz enorm im spezifischen Gewichte.

Auch die Methode des Pulverisierens des Salzes ist nicht zu gebrauchen, da eine völlige Benetzung dieses Pulvers mit der Flüssigkeit im Pyknometer schwer zu erreichen ist, und da anhaftende Luftbläschen, welche man zwischen dem Pulver nicht bemerken kann, eine sehr störende Wirkung ausüben.

Es braucht nach obigen Auseinandersetzungen die Ursache der grossen Differenzen im spezifischen Gewichte gewisser Salze uns nicht mehr in

---

[1]) Beiträge zur Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichts. Inaugural-Dissertation, Bonn 1883.

Erstaunen zu setzen. Dazu kommt noch, dass die meisten derartigen Bestimmungen mehr von Chemikern, als von Physikern ausgeführt werden, und es ist auffallend, wie skrupulös die ersten bezüglich der chemischen Reinheit und wie tolerant sie bezüglich der physikalischen Reinheit sind; die Verunreinigung eines Kaliumsulfatkrystalles z. B. durch ein wenig Kaliumchromat würde den ersteren immer viel bedenklicher vorkommen, als durch ein paar Mutterlaugeeinschlüsse von reiner $K_2SO_4$-Lösung, während die letzteren doch in unserem Falle viel schädlicher sind. — Es ist dies zwar selbstverständlich, es wird aber sehr oft dagegen gesündigt.

---

Ich glaube im Vorhergehenden genügend nachgewiesen zu haben, dass die einzig richtige Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Salzen diejenige mittelst Schwebung in einer schweren Flüssigkeit ist. Das Prinzip ist also folgendes: Man bereitet durch Mischen von zwei Flüssigkeiten eine solche, welche genau dasselbe spezifische Gewicht hat, als der betreffende feste Körper und bestimmt nachher das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit.

Wir müssen nunmehr diese letzte Operation etwas genauer betrachten.

Es kann die spezifische Gewichtsbestimmung einer Flüssigkeit auf zweifach verschiedene Weise geschehen.

Nach der ersten Methode braucht man nur das Volumen und das Gewicht einer bestimmten Quantität der Flüssigkeit zu bestimmen. — Die zweite Methode beruht auf dem Prinzip des Archimedes: Ein fester Körper, sogenannter „Senkkörper", von bekanntem Volumen wird erst frei, nachher in Wasser und schliesslich in die betreffende Flüssigkeit eingesenkt gewogen.

Die Entscheidung für eine dieser beiden Methoden ist keine ganz leichte und hängt von den speziellen Umständen ab. —

Goldschmidt[1]) hat sich bei seinen Untersuchungen über die Thouletsche Flüssigkeit (eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid in Wasser, welche jetzt allgemein gebraucht wird zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralien) ausschliesslich der ersten Methode bedient; als Gefäss benutzte er ein Kölbchen von ca. 25 ccm Inhalt. Neuerdings hat er beide Methoden versucht[2]) und entschieden der ersten den Vorzug gegeben. Ich werde diese deshalb der Einfachheit halber in folgendem die „Goldschmidtsche Methode" nennen.

Die zweite Methode wird besonders in der Technik sehr oft ange-

[1]) Neues Jahrb. für Mineral. Beil.-Bd. 1, 179.

[2]) Annalen des Kaiserl. Königl. Hofmuseums zu Wien 1, 127.

wendet mittelst einer sogenannten „Westphalschen Wage“. Ich werde, obwohl ein derartiger Apparat kein Erfordernis ist, die Methode die „Westphalsche“ nennen.

Nach meinen Erfahrungen hängt die erreichbare Genauigkeit ganz allein von der schweren Flüssigkeit ab, welche man anwendet.

Als dergleichen Flüssigkeiten werde ich hier nur zwei betrachten: Die Thouletsche Lösung (Kaliumquecksilberjodidlösung), welche bis jetzt am ausgedehntesten in der Mineralogie angewendet wird, und das Jodmethylen, das für in Wasser lösliche Salze vorläufig die einzig brauchbare Flüssigkeit ist. Die Vorteile und Nachteile beider Flüssigkeiten sind folgende:

Die Thouletsche Flüssigkeit ist verhältnismässig stabil; sie ändert sich nicht beträchtlich durch Verdampfung an der Luft. Weder an der Oberfläche dieser Flüssigkeit im Scheidetrichter, worin die Fraktionierung am besten stattfindet, noch beim Abzapfen der Flüssigkeit in ein Kölbchen, wobei der Strahl sehr mit der Luft in Berührung kommt, ist die Verdampfung und Zunahme der Konzentration der Flüssigkeit störend.

Dagegen ist das Gemisch von Jodmethylen und Benzol eine sehr instabile Flüssigkeit. Da das Benzol sehr leicht verdampft, so wird die Flüssigkeit während einer Operation bald konzentrierter, also schwerer. Ich habe wiederholt beobachtet, dass, wenn ich Krystalle in der Flüssigkeit zum Schweben gebracht hatte, sie nach dem Abzapfen des $CH_2J_2$ schon wieder nach oben gestiegen waren. Besonders dann verliert die Flüssigkeit beim Ausfliessen in das Kölbchen sehr stark das Benzol, wenn dies in einem dünnen Strahle oder in Tropfen geschieht. Man würde dies letzte Übel natürlich vermeiden können, wenn man sehr schnell in einem dicken Strahle abzapft. Es ist dies aber nur selten möglich, da man den Hahn des Scheidetrichters nicht zu weit öffnen darf, wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, mit vielen kleinen Kryställchen arbeitet, denn sonst würden diese alle mit ausströmen. Deshalb ist man fast immer gezwungen, die Flüssigkeit in einem dünnen Strahle ausfliessen zu lassen. —

Man hat also nach der Goldschmidtschen Methode bei Verwendung von Thouletscher Flüssigkeit viel mehr Garantie, dass das spezifische Gewicht der Flüssigkeit im Kölbchen mit dem der Krystalle übereinstimmt, als bei Jodmethylen.

Ein anderer, sehr störender Nachteil des Jodmethylens ist sein starkes Ausdehnungsvermögen bei geringer Temperaturerhöhung. Es ist fast nicht möglich, dem $CH_2J_2$ im Kölbchen eine gleiche Temperatur zu geben, als der Flüssigkeit im Trichter. Es kann die Temperatur des ersteren entweder höher sein wegen der Berührung mit der Hand beim

Abtrocknen, oder sie kann niedriger sein wegen der raschen Verdampfung des Benzols.

Da aus den Versuchen von Brauns sich ergeben hat, dass das spezifische Gewicht des Jodmethylens für 1° Temperaturdifferenz sich schon um 0·002 verändert, so sind derartige Differenzen höchst schädlich. Man bemerkt auch schon beim Wägen des Kölbchens, dass der Meniskus fällt; denn gewöhnlich ist die Flüssigkeit im Kölbchen etwas wärmer als die im Trichter. Man kann aber diesen Einfluss fast ganz beseitigen, wenn man nur dafür sorgt, dass beim Abtrocknen die Handwärme möglichst wenig auf das Kölbchen einwirken kann: es muss dieses mittelst eines reinen Tuches ganz locker angefasst und schnell abgetrocknet werden. Auf diese Weise beträgt die Temperaturerhöhung, wie ich mich überzeugt habe, noch nicht $^1/_2{}^0$ und kann vernachlässigt werden, wenn keine äusserste Genauigkeit verlangt wird.

Die Thouletsche Flüssigkeit zeigt eine ähnliche starke Ausdehnung bei Temperaturerhöhung durchaus nicht.

Es sind also, wenn man die Goldschmidtsche Methode des Kölbchens anwendet, alle Nachteile auf der Seite des Jodmethylens und alle Vorteile auf der der Thouletschen Flüssigkeit.

Ganz anders wird die Sache, wenn man die Westphalsche Methode anwendet. Hier braucht man nicht abzuzapfen und arbeitet immer nur mit einer, statt mit zwei getrennten Flüssigkeiten (der im Trichter und der im Kölbchen). Temperaturunterschiede und dadurch verursachte Ungenauigkeit des spezifischen Gewichts hat man hier also gar nicht zu befürchten.

Aber es ist noch eine andere Eigenschaft der Flüssigkeiten von eminenter Bedeutung, nämlich der grössere oder geringere Grad von Viscosität. Je mehr Reibung der Senkkörper beim Bewegen in der Flüssigkeit hat, um so ungenauer wird das spezifische Gewicht bestimmt werden. Nun ist Jodmethylen, ungeachtet seiner Schwere, besonders als Gemisch mit dem sehr leichtflüssigen Benzol, eine äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit, sogar noch dünnflüssiger als Wasser; die Thouletsche Flüssigkeit dagegen ist bedeutend dickflüssiger und klebriger. Es zeigt sich dies beim Wägen des Senkkörpers in diesen Flüssigkeiten: während man bei der $CH_2J_2$-Benzolmischung noch bequem bis 1 mg wägen kann und im Wasser bis zu 2 mg, hebt sich der Senkkörper in Thouletscher Flüssigkeit kaum bei einer Belastung der anderen Schale von 5 bis 10 mg. —

Die beiden früher genannten Nachteile des Jodmethylens, seine rasche Verdampfung und Empfindlichkeit für Temperaturänderung, sind, wenn man die Westphalsche Methode anwendet, von keinem Einfluss. Wäh-

rend der Operation des Wägens verdampft zwar fortwährend Benzol aus der Lösung, und die Flüssigkeit wird schwerer; es ist dies nicht zu vermeiden, aber der schädliche Einfluss kann ganz beseitigt werden, wenn man nur, wie folgt, arbeitet. Man verdünnt das Jodmethylen ein wenig mehr als nötig ist, so dass der Krystall, dessen spezifisches Gewicht man bestimmen will, langsam sinkt. Alsdann lässt man den Senkkörper, der z. B. an dem einen Arm einer analytischen Wage aufgehängt ist, in die Flüssigkeit eintauchen und bringt die Wage durch Auflegen von Gewichten ungefähr ins Gleichgewicht. Jetzt rührt man vorsichtig mit einem Glasstabe die Flüssigkeit eine Zeitlang um; durch die Verdampfung an der Oberfläche wird diese bald etwas konzentrierter, und der Krystall wird nach einiger Zeit schweben. Nunmehr wägt man rasch mit den Milligrammgewichten und hat dann ganz genau das verlangte Gewicht und somit auch das spezifische Gewicht. Es ist einleuchtend, dass diese Methode viel korrekter ist, als die Goldschmidtsche, wobei man die Flüssigkeit abzapft.

Temperaturunterschiede haben wir auch nicht zu fürchten. Ob die Temperatur des Jodmethylens höher oder niedriger ist, als die der Umgebung, ist uns jetzt vollkommen einerlei. Gesetzt, die erste wäre 20° und die letzte 15°, so kann dies gleichgültig sein, wenn nur der Krystall im Momente der definitiven Wägung schwebt.

Man ersieht hieraus, wie bei Anwendung der Westphalschen Methode alle Vorteile auf der Seite des Jodmethylens und alle Nachteile auf der der Thouletschen Flüssigkeit sind.

Ich habe versucht, das rasch verdampfende Benzol durch eine mehr stabile Flüssigkeit zu ersetzen, welche sich auch mit Jodmethylen in allen Verhältnissen mischt, z. B. Xylol. Den Erwartungen der grösseren Genauigkeit hat dies aber durchaus nicht entsprochen. Der Vorteil der grössern Stabilität des Xylols wird aufgehoben durch den Nachteil der viel geringern Dünnflüssigkeit: ein kleiner Krystall bewegt sich viel leichter in einem Jodmethylen-Benzolgemisch, als in einem solchen mit Xylol. Wendet man also das Goldschmidtsche Verfahren an, so bleibt die Genauigkeit in beiden Fällen gleich, d. h. bis höchstens in die dritte Dezimale.

Bei Anwendung des Westphalschen Prinzips ist die Benzolmischung entschieden vorzuziehen, da, wie früher erwähnt, die grössere Viscosität der Xylolmischung hier sehr schädlich wirkt, während die Flüchtigkeit des Benzols hier durchaus nicht schadet, sondern im Gegenteil, weil sie uns gestattet, genau den richtigen Punkt des Schwebens zu treffen, ein sehr angenehmes exaktes Arbeiten ermöglicht.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass sogar bei spezifischen Ge-

wichtsbestimmungen von Mineralien oder in Wasser unlöslichen chemischen Verbindungen das Jodmethylen eine zum Arbeiten weit angenehmere Flüssigkeit ist, als die Kaliumquecksilberjodidlösung; letztere wirkt bekanntlich korrosiv auf die Haut ein, und man muss sich sehr hüten, die Finger damit zu benetzen, während $CH_2 J_2$ ganz unschädlich ist. Ausserdem verdampft das Jodmethylen selbst, so dass Flecke auf dem Tische oder auf Papier nach kurzer Zeit von selbst verschwinden.

Dagegen hat die Verdampfung des Jodmethylens die unangenehme Folge, dass man ziemlich viel dieser Flüssigkeit verliert; besonders beim Eindampfen der mit Benzol verdünnten Lösung erleidet man starke Verluste, was in Betracht des hohen Preises von $CH_2 J_2$ (100 Gramm = 10 Mk.) nicht ohne Bedeutung ist.

Die Flüssigkeit ist jedoch so angenehm in der Manipulation, dass man, wenn man sich einmal an dieselbe gewöhnt hat, nicht leicht wieder zur Thouletschen Lösung greifen wird. Es trägt auch die leichte Reinigung der Krystalle dazu bei. Hat man ein Mineralpulver mit Thouletscher Flüssigkeit fraktioniert, so muss dieses sorgfältig gereinigt werden durch Auskochen mit destilliertem Wasser und nachheriges Trocknen auf dem Wasserbade. Hat man mit Jodmethylen gearbeitet, so braucht man die Krystalle nur rasch mit etwas Benzol abzuspülen, bis keine Spur von Rotfärbung mehr auftritt, und sie alsdann sich selbst zu überlassen; in ein paar Minuten sind sie vollständig lufttrocken und rein und können z. B. nötigenfalls direkt gewogen werden. — Die oben erwähnte Rotfärbung des Benzols durch Jodmethylen ist nämlich äusserst intensiv, fast ebenso stark, wie die einer Lösung von Kaliumpermanganat. Es rührt dies von etwas ausgeschiedenem Jod her, welches in $CH_2 J_2$ sich löst. Das Jodmethylen ist selbst zwar farblos, wird aber durch Einwirkung des Sonnenlichtes bald ein wenig zersetzt, wobei sich freies Jod abscheidet. Diese Zersetzung ist aber keineswegs störend, da sie nur bis zu einem gewissen Grade zu gehen scheint, indem die Flüssigkeit nur tiefrot, niemals schwarz oder undurchsichtig wird, wie es bei Abscheidung von viel Jod der Fall sein würde. Es ist also durchaus unnötig, das Jodmethylen in schwarzen Flaschen aufzubewahren, oder es von Zeit zu Zeit, wie Brauns empfiehlt, durch Schütteln mit Kalilösung oder durch Gefrierenlassen ($CH_2 J_2$ krystallisiert bei $+ 5^0$ rein aus) zu reinigen. Ich habe fast ein ganzes Jahr lang mit Jodmethylen in vollem Sonnenlichte gearbeitet, ohne einen schädlichen Einfluss auf die spezifische Gewichtsbestimmung zu bemerken; die Flüssigkeit bleibt immer genügend durchsichtig, um die kleinsten Kryställchen sehr deutlich schweben zu sehen; ausserdem ist gerade, wie schon gesagt, die rote Farbe erwünscht als Kontrolle für die Reinigung mit Benzol.

Es sei mir gestattet, noch einige Worte zu sagen über die Art und Weise der Ausführung der Westphalschen Methode. Der Mechaniker Westphal hat bekanntlich eine kleine Wage konstruiert, bei welcher man die in der Form von Reitern konstruierten Gewichte in Einschnitte des Wagebalkens hängt, und dieselbe ist vom Mechaniker so eingerichtet, dass man das spezifische Gewicht sogleich ablesen kann an der Stellung der Reiter.

Es ist dies zwar eine höchst bequeme Einrichtung, die besonders schnelles Arbeiten erlaubt und Berechnungen erspart, sie hat aber den grossen Nachteil, dass man sich ganz auf die Gewissenhaftigkeit des Mechanikers verlassen muss. Wenn die Reiter und der Wagebalken nicht äusserst akkurat gearbeitet sind, erhält man ungenaue Zahlen, und eine Kontrolle derselben ist zeitraubend und unangenehm; ausserdem würde man im letzteren Falle wieder einen besonderen Apparat nötig haben. Es brachte mich dies auf die Idee, die gewöhnliche analytische Wage für die Westphalsche Methode einzurichten.

Es wurde hierzu die eine Schale meiner Wage, die, wie gewöhnlich, eine Genauigkeit von $^1/_{20}$ Milligramm besass, was für die Westphalsche Methode viel zu fein ist, da eine solche von 1 mg genügt, ausgelöst und an deren Stelle ein Senkkörper an einem möglichst dünnen Platinfaden gehängt. Der Senkkörper ist eine hohle, gläserne Kugel oder ein Cylinder, er wird teilweise mit Quecksilber gefüllt und nachher mit dem Lötrohr zugeschmolzen. Ein kleiner Wulst dient zur Befestigung des Platinfadens. Die beste Form ist die eines kleinen Cylinders (z. B. von ca. 1 cm Durchmesser und 2 cm Länge), welcher unten spitz zuläuft, damit er sich möglichst leicht durch die Flüssigkeit bewegen kann. Ist dieser Senkkörper nicht schwerer als die andere Schale, so kann man das Gewicht erhöhen durch eine bleierne Kugel, welche natürlich nicht in die Flüssigkeit hineintauchen darf und deshalb ganz oben am Wagebalken angehängt wird. Es ist durchaus abzuraten, den Senkkörper selbst grösser zu machen, damit mehr Quecksilber hineingeht; es wird hierdurch die Reibung in der Flüssigkeit und deshalb die Ungenauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung unnötigerweise vergrössert.

Man wägt nun erst den Senkkörper in der Luft (Gewicht = $a$ Gramm), danach im destillierten Wasser ($b$ Gramm) und schliesslich in Jodmethylen ($c$ Gramm), so ist das spezifische Gewicht

$$s = \frac{a - c}{a - b}.$$

Man muss ausserdem die Temperatur des destillierten Wassers be-

stimmen und findet dann das damit übereinstimmende spezifische Gewicht in den Tabellen von Rosetti oder Volkmann.

Man braucht natürlich nur einmal *a* und *b* zu bestimmen und bei späteren spezifischen Gewichtsbestimmungen nur *c* zu wägen, obwohl es sich empfiehlt, von Zeit zu Zeit *a* und *b* zur Kontrolle zu verifizieren.

Um einigermassen beurteilen zu können, was die höchst erreichbare Genauigkeit dieser Methode ist, wurde von einem kleinen Stückchen Glas dreimal hintereinander das spezifische Gewicht bestimmt, d. h. nach einer jeden spezifischen Gewichtsbestimmung in Jodmethylen wurde die Flüssigkeit durch Hinzufügen von reinem $CH_2J_2$ viel schwerer gemacht und danach wiederum so genau als möglich durch Zutröpfeln von Benzol das Stückchen Glas zum Schweben gebracht. Ich bekam hierbei für *c* die Gewichte:

11·970 Gramm
11·971 „
11·970 „

und somit als spezifisches Gewicht des Glases:

1·7681
1·7673
1·7681

Es ergiebt sich hieraus, dass eine Differenz von ein Milligramm die dritte Dezimale schon um eine Einheit beeinflusst, und da man, wie gesagt, in Jodmethylen nicht genauer wägen kann als ein Milligramm (denn ein kleineres Gewicht hebt den Senkkörper kaum noch), so giebt diese Methode als höchst erreichbare Genauigkeit eine solche bis in die dritte Dezimale.

Es stimmt dies also genau mit der Genauigkeit, welche Goldschmidt mit Thouletscher Lösung und dem Kölbchen erreichte.

Obwohl die hier beschriebene Methode, die ich längere Zeit angewendet habe, nach meiner Erfahrung bezüglich ihrer Zuverlässigkeit sehr zu empfehlen ist, hat sie jedoch den Mangel, dass die Operation nicht bequem auszuführen ist. Es ist nämlich das jedesmalige Einrichten der analytischen Wage zu derartigen Wägungen in Jodmethylen etwas Umständliches. Das Einbringen des grossen Scheidetrichters (denn ein kleiner ist nicht brauchbar) in den Glaskasten der Wage hat etwas Schwerfälliges und das Rühren mit dem Glasstab ist recht unbequem; man arbeitet nicht rasch auf diese Weise.

Ich habe darum versucht, durch eine Modifikation das Goldschmidtsche Verfahren mit dem Kölbchen auch für Jodmethylen geeignet zu machen. Das Kölbchen von 25 ccm ist hierzu nicht wohl brauch-

bar; die rasche Verdampfung des Benzols aus der Lösung verlangt ein geschlossenes kleines Gefäss, oder wenigstens ein solches mit nur ganz engem Halse. — Nach vielen Versuchen mit ganz kleinen und enghalsigen Kölbchen, die sich recht unbequem füllen liessen, habe ich mich für ein kleines Pyknometer mit eingeschliffenem Stöpsel und Kapillarröhrchen entschlossen, wie sie zur spezifischen Gewichtsbestimmung angewendet werden und im Handel vorkommen (Inhalt ca. 5 ccm).

Was die Operation selbst anbetrifft, so glaube ich folgende Vorsichtsmassregeln empfehlen zu können. Das Hauptgewicht wird natürlich darauf gelegt, die Flüssigkeit im Kölbchen ganz identisch zu machen mit der im Scheidetrichter. — Wegen der raschen Verdampfung des Benzols verwandelt sich die Flüssigkeit teilweise in konzentriertes Jodmethylen, und man muss besonders aufpassen, dass man dergleichen konzentriertere Partien nicht mit der richtigen Flüssigkeit in Berührung bringt. Es sitzen z. B. derartige konzentrierte Teile im Rohre des Trichters und im Pyknometer selbst als Reste früherer Bestimmungen.

Wenn man also den Krystall im Trichter durch vorsichtiges Verdünnen der Lösung und fortwährendes Rühren zum Schweben gebracht hat, öffnet man kurze Zeit den Hahn und spült das Trichterrohr rasch rein; die ausströmende Flüssigkeit fängt man in dem untergestellten Pyknometer auf, spült es rasch damit aus und stellt es leer wieder unter den Trichter. Rohr und Pyknometer sind jetzt zwar benetzt, aber mit der Flüssigkeit der richtigen Konzentration. Man öffnet jetzt den Hahn so weit als möglich, damit die Flüssigkeit in möglichst dickem Strahle, also möglichst rasch das Pyknometer füllt. Nun schliesst man rasch mit dem Glasstöpsel, jedoch derart, dass kein Luftbläschen zurückbleibt, trocknet schnell, aber vorsichtig durch sehr lockeres Anfassen mittelst eines reinen Taschentuches, damit, wie gesagt, keine Handwärme sich dem Pyknometer mitteilen kann, stellt es auf die Wage und wägt nicht genauer, als in ganzen Milligrammen.

Der Schwerpunkt der Operation liegt in der Schnelligkeit, womit verfahren wird. Wartet man zu lange, so wird die Flüssigkeit immer konzentrierter, im Trichter beginnt der vorher schwebende Krystall nach oben zu steigen, und man erhält nicht die richtige Zahl für das spezifische Gewicht.

Beim raschen Füllen strömt natürlich die Flüssigkeit ebensogut neben, wie in das Pyknometer. Man stellt das letztere deshalb auf ein grosses Uhrglas, damit die kostbare Flüssigkeit nicht verloren geht.

Die Methode, wie ich sie hier beschrieben habe, habe ich Monate lang zu spezifischen Gewichtsbestimmungen benutzt, und ich glaube sie

sehr empfehlen zu können. Sie ist fast ebenso genau, wie die vorher beschriebene Westphalsche Methode, erlaubt ein weit angenehmeres und rascheres Arbeiten und ist auch dem von Goldschmidt empfohlenen Kölbchen von 25 ccm vorzuziehen, da das zeitraubende Einstellen des Meniskus auf den Teilstrich mittelst Streifen von Filtrierpapier hierbei ganz wegfällt.

Der Apparat hat aber den Fehler, dass man nicht ganz sicher ist, ob die Flüssigkeit im Pyknometer genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie diejenige im Scheidetrichter, in welcher der Krystall schwebt. Dieser Fehler wird bei weniger flüchtiger Flüssigkeit, wie Jodmethylen-Xylolmischung oder Thouletscher Lösung, zwar viel kleiner, doch haben leider diese Flüssigkeiten, wie schon gesagt, den Nachteil der geringeren Dünnflüssigkeit, wodurch die Operation, den Krystall zum exakten Schweben zu bringen, sehr erschwert wird. Augenscheinlich vorteilhaft scheint es, die Operation des Abzapfens ganz zu vermeiden und mittelst Aufsaugens ein Gefäss zu füllen, z. B. ein U-förmiges Rohr oder eine Pipette, wie dies schon mehrmals zur exakten Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten angewendet worden ist.

Ich habe diese Methode auch versucht und bediente mich einer Pipette mit kugelförmigem Reservoir, die an dem einen Ende kapillar ausgezogen war. Auf der anderen Seite befand sich ein Teilstrich an der zum genaueren Einstellen etwas eng ausgezogenen Partie des Halses. Das Füllen mit Flüssigkeit geschieht durch Saugen, wobei man sich zweckmässig eines kleinen Gummischlauches bedient, damit sich keine Feuchtigkeit in der Pipette kondensiert. — Das Reinigen ist ganz bequem, da man nur den unteren Teil, der in die Flüssigkeit getaucht ist, rasch mit einem reinen Tuch zu trocknen hat. Die mit Flüssigkeit bis an die Marke gefüllte Pipette wird dann vorsichtig horizontal auf einen gewogenen Platintiegel gelegt und gewogen. Damit in dieser Stellung keine Flüssigkeit auslaufen kann, sind beide Enden der Pipette etwas schräg nach oben gebogen.

Es ist nicht zu verkennen, dass diese Methode sehr viele Vorteile hat: sie vereinigt ein ziemlich leichtes Arbeiten mit einer grossen Genauigkeit (fast bis in die vierte Dezimale genau), und wenn man nur das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen hat, ist sie bei weitem jeder anderen Methode vorzuziehen.

In unserem Falle verhält sich die Sache jedoch anders: wir haben das spezifische Gewicht fester Substanzen zu bestimmen mittelst Schweben in einer Flüssigkeit. Die Operation zerfällt also immer in zwei Teile: erstens in das Darstellen einer Flüssigkeit von genau dem spezifischen

Gewicht der festen Substanz, zweitens in das Bestimmen des spezifischen Gewichts dieser Flüssigkeit.

Es ist für unseren Zweck notwendig, dass beide Operationen einen gleichen Grad von Genauigkeit besitzen; ob die zweite Operation viel genauer ausgeführt werden kann als die erste, ist vollkommen überflüssig. Sehr viele Experimente haben mich gelehrt, dass die erste Operation unmöglich genauer als höchstens bis in die dritte Dezimale verrichtet werden kann, sogar beim skrupulösesten Arbeiten und unter Benutzung einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Es ist deshalb ganz unnötig, von der zweiten Operation eine zehnmal grössere Genauigkeit (bis in die vierte Dezimale) zu verlangen: das Resultat bleibt immer dasselbe, denn das spezifische Gewicht der festen Substanz erhält man höchstens bis in die dritte Dezimale genau.

Ich habe dies eingehend geprüft durch wiederholte Modifikation aller vorher beschriebenen Operationen, z. B.

a) Pyknometer und Jodmethylen-Benzolmischung
b) Pipette „ „ „
c) Westphalsche Wage „ „ „
d) Pyknometer „ Jodmethylen-Xylolmischung
e) Pipette „ „ „
f) Westphalsche Wage „ „ „

Von diesen sechs Methoden ist nur die letzte zu verwerfen, weil die Westphalsche Wage unbedingt eine sehr dünnflüssige Lösung verlangt. Die übrigen fünf Methoden geben immer nur Zahlen für das spezifische Gewicht eines und desselben Krystalls, welche bis auf eine Einheit in der dritten Dezimale übereinstimmen.

Da also die Genauigkeit des zweiten Teiles der Operation, nämlich die spezifische Gewichtsbestimmung der Flüssigkeit, hier verhältnismässig wenig in Betracht kommt, so wird für uns die Schnelligkeit und die Bequemlichkeit des Operierens einen grossen Einfluss auf die Wahl des Apparates ausüben, und in dieser Hinsicht ziehe ich das Pyknometer allen anderen, sogar der Kapillarpipette, vor. Die letztere hat nämlich die folgenden Nachteile. Das Vollsaugen der Pipette dauert wegen der feinen Kapillaröffnung viel länger, als das rasche Füllen des Pyknometers mittelst Abzapfung. Ein zweiter sehr hinderlicher Umstand ist der, dass beim Arbeiten mit einer grossen Zahl sehr kleiner Krystalle (dies kommt gerade sehr oft vor, da die meisten Salze nur auf diese Weise ganz einschlussfrei zu erhalten sind) diese während des Saugens in die Pipette aufsteigen und nachher oft sehr schwer daraus zu entfernen sind, indem sie sich in die kapillare Spitze festkeilen, besonders wenn sie noch dazu

von einigen feinen Fragmenten von Woll- oder Baumwollfasern, wie sie oft in der Atmosphäre schweben, festgehalten werden. — Schliesslich ist die dünnwandige Pipette mit der zarten Öffnung ein viel zerbrechlicherer Apparat, als das aus dickerem Glas angefertigte Pyknometer, was besonders dann in Betracht kommt, wenn man viel und rasch zu arbeiten hat.

Als Endergebnis meiner Versuche glaube ich unbedingt den Gebrauch des Pyknometers als Apparat empfehlen zu können. Als Flüssigkeit ist die Jodmethylen-Benzollösung ebensogut, als die Jodmethylen-Xylollösung. Nur wenn man mit sehr kleinen Krystallen (sogenanntem Krystallmehl) arbeitet, ist die dünnflüssigere Benzolmischung, bei grösseren Krystallen dagegen die Xylolmischung vorzuziehen.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass man zuvor den Inhalt des Pyknometers oder der Pipette mittelst Füllen mit destilliertem Wasser und Wägen möglichst genau bestimmen muss, ebenso auch die Temperatur desselben.[1])

Ich muss nochmals betonen, dass das rasche und doch korrekte Arbeiten eine gewisse Übung verlangt; so lange die erreichte Genauigkeit nicht so gross ist, dass drei verschiedene spezifische Gewichtsbestimmungen eines festen Körpers bis auf eine Einheit der dritten Dezimale übereinstimmen, hat man die Methode noch nicht genug eingeübt. —

Auch will ich noch erwähnen, dass das exakte Zumschwebenbringen des Krystalls im Jodmethylen oft eine äusserst langwierige Arbeit ist. Mit Rücksicht auf die zu erreichende Genauigkeit braucht man auch hier nicht zu ängstlich zu sein. Man richtet die Sache am besten so ein: man verdünnt äusserst vorsichtig, bis der Krystall ganz langsam sinkt und bestimmt jetzt rasch das spezifische Gewicht; alsdann setzt man vorsichtig ein paar Tropfen konzentrierte Flüssigkeit hinzu, bis der Krystall ganz langsam steigt und bestimmt wiederum das spezifische Gewicht. Fast immer gelingt es noch, zwischen beiden Zuständen einen Konzentrationsgrad zu erreichen, wobei der Krystall einigermassen schwebt, dies giebt also eine dritte Zahl für das spezifische Gewicht. Die drei Zahlen müssen bis auf eine Einheit der dritten Dezimale übereinstimmen, sonst muss die Bestimmung wiederholt werden. Das Mittel aus den drei Zahlen wird als die richtige Zahl betrachtet. Man muss sich ja hüten, die Zahl des „Schwebens“ als die richtige anzusehen, denn man kann hierbei einen

[1]) Die Anwendung des gewöhnlichen lufthaltigen oder die des vorher ausgekochten luftfreien destillierten Wassers zur Volumbestimmung des Apparates hat, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugte, keinen Einfluss auf die später zu erhaltenen Zahlen der spezifischen Gewichte, wenigstens nicht bis in die dritte Dezimale.

Fehler begangen haben, der grösser ist als diejenigen der beiden anderen Bestimmungen. Dauert es zu lange, ehe man den Krystall zum Schweben bringen kann, und weichen die Zahlen des Sinkens und des Steigens nicht zu viel ab, so kann man sich hiermit begnügen und das Mittel aus beiden nehmen. Es soll dies aber Ausnahme bleiben.

---

Schliesslich seien mir noch ein paar Worte über die anzubringenden Korrektionen gestattet.

Die für die spezifischen Gewichte gefundenen Zahlen werden besonders durch die Temperatur und die Wägung in der Luft beeinflusst. Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so haben wir bloss mit der (positiven oder negativen) Ausdehnung der Krystalle selbst zu rechnen, da die des Jodmethylens uns ganz gleichgültig ist, weil sie durch schwere und leichte Flüssigkeit kompensiert werden kann.[1])

Glücklicherweise sind die Ausdehnungskoeffizienten der wichtigsten anorganischen Salze schon bestimmt; besonders ist dies durch die englischen Forscher Joule und Playfair geschehen. Die kubische Ausdehnung der meisten Salze beträgt von 0° bis 100° ungefähr 0·01; nur wenige Salze haben eine doppelt so grosse Ausdehnung, wie z. B. das Chlorammonium und das Kaliumnitrat. Bei einigen anderen, z. B. Baryumnitrat und den Alaunen, ist die Ausdehnung viel geringer und beträgt kaum die Hälfte.

Berechnet man den Einfluss einer Temperaturdifferenz von 1° auf das spezifische Gewicht des Kaliumsulfats, so findet man

$$2{\cdot}666 \times 0{\cdot}0001 = 0{\cdot}0003;$$

desgleichen für $(NH_4)_2SO_4$: $1{\cdot}774 \times 0{\cdot}0001 = 0{\cdot}0002$.

Wie man sieht, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man das spezifische Gewicht von Kaliumsulfat bei 10° oder bei 25° bestimmt; man würde in diesen beiden Fällen eine Differenz von $15 \times 0{\cdot}0003 = 0{\cdot}0045$ erhalten, also einen ganz beträchtlichen Unterschied bei unserem Grade von Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung.

Es ist deshalb dringend nötig, die Temperatur des Krystalles oder, was dasselbe ist, die des Jodmethylens, worin der Krystall schwebt, bei jeder spezifischen Gewichtsbestimmung festzustellen.

---

[1]) Was den Einfluss der Ausdehnung des Volums des Pyknometers oder der Pipette betrifft (resp. der des Senkkörpers bei der Westphalschen Methode), so reicht, wie leicht zu berechnen, bei Temperaturdifferenzen von weniger als 10° dieser Einfluss nicht bis in die dritte Dezimale der zu erhaltenen Zahlen des spezifischen Gewichts.

Man muss hierbei aber wohl im Auge behalten, dass die Zahl, welche man für das spezifische Gewicht bei einer bestimmten Temperatur erhält, bis in die dritte Dezimale ganz korrekt ist: Kaliumsulfat hat bei 20° ein spezifisches Gewicht von genau 2·666 (höchstens bedarf diese Zahl einer Korrektion für die Luftwägung).

Insoweit ist es überflüssig, eine Korrektion für die Temperatur vorzunehmen, wenn man nur bei dem spezifischen Gewichte die Temperatur selbst immer angiebt.

Wenn man aber mit zwei Salzen zugleich arbeitet und die Beziehungen der beiden spezifischen Gewichte zu einander bestimmen will, wie z. B. bei isomorphen Mischkrystallen, so ist es unumgänglich notwendig, beide spezifische Gewichte auf eine Temperatur zu reduzieren.

Man muss durchaus vermeiden, z. B. für $K_2SO_4$ ein bei 15° gefundenes spezifisches Gewicht und für $(NH_4)_2SO_4$ ein bei 25° festgestelltes anzuwenden, da man hierbei einen Fehler von $10 \times 0{\cdot}0003 = 0{\cdot}003$ machen würde. Es lassen sich zwar beide auf 0° reduzieren, doch ist es bequemer, die Reduktion auf eine mittlere Temperatur, in diesem Falle also 20°, anzuwenden.

Noch vorteilhafter ist es — und so habe ich es gehalten — nicht bei Temperaturextremen zu arbeiten, also im Winter die Temperatur durch Heizen zu erhöhen und im Sommer an allzu heissen Tagen nicht zu arbeiten.

Es ist dies die Methode, welche z. B. Thomsen für seine thermochemischen Untersuchungen angewendet hat. Man erhält dann immer das spezifische Gewicht bei einer mittleren Zimmertemperatur und die Korrektion kann ganz wegfallen. Meine Temperaturextreme waren 15° und 25°, meistens war die Temperatur 17° bis 20°.

Was die Korrektionen für die Wägung in der Luft betrifft, so hängen diese von der Grösse des spezifischen Gewichtes ab. Ostwald hat in seinem Lehrbuche der allgemeinen Chemie[1]) eine Tabelle dieser Korrektionen angegeben, unter der Annahme, dass 1 ccm Luft im Mittel 1·2 mg wiegt.

Ich entnehme hieraus die folgenden Zahlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Für ein spez. Gew. | 1·5 | ist die Korrektion | + 0·0006 |
| „ | 2·0 | „ | + 0·0012 |
| „ | 2·5 | „ | + 0·0018 |
| „ | 3·0 | „ | + 0·0024 |

Bei grösseren spezifischen Gewichten wird die Korrektion ziemlich beträchtlich. Es handelt sich in unserem Falle aber nur um spezifische

[1]) I. Teil, S. 260.

Gewichte von höchstens 3·3, da dieses das spezifische Gewicht des reinen Jodmethylens ist; schwerere Salze können wir mittelst Schwebung in einer schweren Flüssigkeit vorläufig noch nicht auf ihr spezifisches Gewicht untersuchen.

Meistens beträgt diese Korrektion also nur eine Einheit der dritten Dezimale, nur für Salze, die schwerer sind als 2·5, wird die Korrektion = 2 Einheiten.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass Feuchtigkeit und Barometerstand diese Korrektion beeinflussen werden. Die eigentliche Korrektionsformel ist eine sehr komplizierte; es werden aber die Abweichungen vom obigen mittleren Werte der Korrektionen höchstens in der vierten oder fünften Dezimale auftreten.

Wie wir sehen, ist es bei spezifischen Gewichtsbestimmungen sehr ratsam, die Genauigkeit nicht weiter zu treiben als bis in die dritte Dezimale, da sonst die Korrektionen einen sehr grossen Einfluss haben und nicht vernachlässigt werden können, wie es im anderen Fall ohne störenden Einfluss der Fall sein kann.

---

Ich habe von einigen anorganischen Salzen das spezifische Gewicht nach einer (bei vielen auch nach zwei und sogar drei) der vorher beschriebenen Methoden bestimmt und gebe hier die erhaltenen Resultate.

Kaliumsulfat $K_2SO_4$. Das Salz ist in ziemlich guten Krystallen zu erhalten, welche oft bis zu 5 und 10 mm Grösse erreichen. Es sind die grösseren jedoch — wie tadellos sie auch aussehen mögen — fast immer etwas leichter als die absolut reinen, welche mittelst Fraktionierung aus einer Anzahl kleinerer gewonnen worden sind.

Spez. Gew. von $K_2SO_4$ bestimmt mittelst Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 2·666 bei 20°
(Mittel aus 2·6667, 2·6654, 2·6659)
" " " " " " " -Benzolmischung und Westphalscher Methode 2·665 bei 22°
(Mittel aus 2·6651, 2·6663, 2·6658)
" " " " " " Jodmethylen-Xylol und Pipette 2·666 bei 15°
(Mittel aus 2·6671, 2·6673, 2·6662)
" " " " " " " und Pyknometer 2·666 bei 15°
(Mittel aus 2·6668, 2·6665, 2·6656).

Diese Bestimmungen wurden alle an käuflichem,[1]) reinem Kaliumsulfat ausgeführt, welches durch Umkrystallisieren noch einmal gereinigt

---

[1]) Sämtliche Salze wurden von mir als „rein“ aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen.

war. Wie schon früher erwähnt (S. 293), wurde dasselbe Salz ausserdem auf zweifache Weise chemisch dargestellt; die damit erhaltenen Zahlen des spezifischen Gewichts stimmten fast vollkommen mit den angegebenen überein. Das spezifische Gewicht von reinem, homogenen $K_2SO_4$ ist also mit fast absoluter Sicherheit der dritten Dezimale = 2·666 bei 20°.

Die jetzt angegebenen spezifischen Gewichte schwanken zwischen 2·625 (Filhol) und 2·658 (Schröder), sind also sämtlich zu niedrig.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Dieses Salz ist bedeutend schwieriger in tadellosen Krystallen zu erhalten, als das vorige; fast alle, sogar die kleinsten sind durch Flüssigkeitseinschlüsse verunreinigt. Man muss eine sehr grosse Portion kleiner Krystalle fraktionieren, ehe man ein paar winzige reine Fragmente erhält.

Spez. Gew. von $(NH_4)_2SO_4$ bestimmt mittelst Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 1·774 bei 20°
(Mittel aus 1·7752, 1·7747, 1·7733)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pipette 1·774 bei 15°
(Mittel aus 1·7734, 1·7740, 1·7744).

Zur Kontrolle wurde noch das Salz aus reinem $(NH_4)_2CO_3$ und $H_2SO_4$ dargestellt (S. 293); die so entstandenen Krystalle lieferten nach Fraktionierung fast genau dieselbe Zahl. — Das spezifische Gewicht des reinen $(NH_4)_2SO_4$ ist also 1·774 bei 20°.

Wegen der Schwierigkeit, ganz homogene Krystalle zu erhalten, glaube ich jedoch nicht, dass die Zahl der dritten Dezimale hier ganz zuverlässig ist: sie kann ein bis zu zwei Einheiten unsicher sein.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Zahlen weichen wegen der einschlussreichen Krystalle dieses Salzes sehr stark ab: Schiff fand 1·628, Schröder 1·771. Auch hier sind alle gefundenen Zahlen zu niedrig.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7$aq. Dieses Salz ist ziemlich leicht in grossen Krystallen zu erhalten; deshalb empfiehlt es sich nicht, die spezifische Gewichtsbestimmung an einigen reinen Kryställchen, welche aus einer grossen Quantität kleiner Krystalle durch Fraktionierung erhalten worden sind, vorzunehmen, sondern vielmehr einen der grössten Krystalle zu zertrümmern und hieraus unter dem Mikroskope ein paar absolut reine Fragmente auszusuchen, da die Flüssigkeitseinschlüsse beim Bittersalz nicht wie z. B. bei $(NH_4)_2SO_4$ durch den ganzen Krystall regelmässig verteilt sind, sondern nur bestimmte Stellen einnehmen, so dass es ziemlich grosse reine Partien im Krystall giebt. Die aus diesen Stellen stammenden Fragmente sind ideal rein, was sich ausser durch die mikro-

skopische Untersuchung noch dadurch zeigt, dass sie sämtlich zu gleicher Zeit im Jodmethylen schweben.

Zur Kontrolle wurde jedoch auch noch eine spezifische Gewichtsbestimmung an kleinen, aus Krystallmehl fraktionierten Krystallen des Bittersalzes vorgenommen. — Ich erhielt genau dieselbe Zahl als bei den Fragmenten.

Spez. Gew. von $MgSO_4 + 7$ aq. bestimmt in Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 1·677 bei 18°
(Mittel aus 1·6762, 1·6770, 1·6779)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pipette 1·678 bei 16°
(Mittel aus 1·6789, 1·6776, 1·6780).

Das richtige spezifische Gewicht des Bittersalzes ist also 1·678 bei 16°.

Von den von andern Forschern angegebenen Zahlen ist 1·751 (Filhol) die grösste und 1·675 (Buignet) die kleinste.

Eisensulfat $FeSO_4 + 7$ aq. Dieses Salz liefert ganz leicht reine Krystalle, sogar von ziemlicher Grösse, welche man aus der Lösung aussuchen kann. Sehr leicht erhält man auch aus zerbrochenen grossen Krystallen ganz einschlussfreie Fragmente. Die Fraktionierung aus einer grossen Zahl kleinerer Krystalle ist also auch hier überflüssig.

Spez. Gew. von $FeSO_4 + 7$ aq. bestimmt mit Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 1·898 bei 18°
(Mittel aus 1·8989, 1·8979, 1·8983)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pipette 1·899 bei 15°
(Mittel aus 1·8981, 1·9004, 1·8998).

Das genaue spezifische Gewicht des Eisenvitriols ist also 1·899 bei 15°.

Die bis jetzt für das spezifische Gewicht von Eisenvitriol angegebenen Zahlen sind 1·904 (Filhol), 1·884 (Schiff), 1·902 (Buignet) und 1·889 (Joule und Playfair).

Kupfersulfat $CuSO_4 + 5$ aq. Das spezifische Gewicht wurde sowohl an kleinen, durch Fraktionierung erhaltenen Krystallen, als an ganz ideal reinen abgebrochenen Fragmenten bestimmt.

Spez. Gew. von $CuSO_4 + 5$ aq. bestimmt mit Jodmethylen-Xylolmischung und Pyknometer 2·286 bei 16°
(Mittel aus 2·2857, 2·2865, 2·2854)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pipette 2·285 bei 16°
(Mittel aus 2·2853, 2·2849, 2·2857).

Das genaue spezifische Gewicht des Kupfervitriols ist also 2·286 bei 16°.

Die in der Litteratur angegebenen Zahlen schwanken zwischen 2·24 (Joule und Playfair) und 2·33 (Rüdorff).

Chlornatrium *NaCl.* Dies Salz ist ziemlich schwer in einigermassen grossen, reinen Krystallen zu bekommen. Meistens entstehen trübe Würfel, und nur durch ihre Fraktionierung gelingt es, ein paar wasserklare, einschlussfreie Würfel zu erhalten, woran man das spezifische Gewicht bestimmen kann. — Ich habe, um bei diesem wichtigen Salze eine zuverlässige Zahl des spezifischen Gewichts zu erhalten, drei auf verschiedene Weise dargestellte grosse Mengen kleiner *NaCl*-Würfel fraktioniert. Die so erhaltenen reinen Krystalle gaben jedesmal dieselbe Zahl.

Spez. Gew. von *NaCl* bestimmt mit Jodmethylen-Benzolmischung im Pyknometer 2·167 bei 17°
(Mittel aus 2·1678, 2·1673, 2·1671)
" " " " " " " -Xylol und Pipette 2·167 bei 15½°
(Mittel aus 2·1670, 2·1667, 2·1669).

Das richtige spezifische Gewicht des reinen *NaCl* ist also 2·167 bei 17°.

Es ist ganz auffallend, wie stark die Zahlen des spezifischen Gewichts des Kochsalzes abweichen. Früher (S. 290) sind von mir die 8 bis jetzt bestimmten spezifischen Gewichte angegeben worden, wovon das kleinste 2·137 (Rüdorff), das grösste 2·240 (Filhol) ist. — Die grosse Schwierigkeit, reine Krystalle zu bekommen, erklärt dies genügend.

Chlorkalium *KCl.* Noch viel schwieriger als beim Kochsalz ist es bei *KCl*, reines Material zu erhalten. Hier sind ausnahmslos alle Krystalle trübe, nur selten gelingt es, an den milchweisen Würfeln einige wasserklare Partien aufzufinden, die dann durch Zerbrechen des Krystalles isoliert werden können. Chlorkalium hat die für eine reguläre Substanz merkwürdige Eigenschaft, bisweilen in papierdünnen Blättchen, welche quadratischen Umriss haben, zu krystallisieren. Wenn diese sich erst kurz vorher gebildet haben, sind sie absolut rein, und nach behutsamer Abtrocknung zwischen Leinwand ausgezeichnet brauchbar zur spezifischen Gewichtsbestimmung. Bei weiterem Fortwachsen in der Mutterlauge erhalten sie bald trübe Stellen, besonders an den Rändern. Weiter bilden sich auch von Zeit zu Zeit nach einer Axe stark ausgedehnte Würfel, die wie lange Nadeln aussehen; auch diese sind bisweilen merkwürdig rein. Sowohl Blättchen als Nadeln sind zwischen gekreuzten Nicols absolut isotrop.[1]) Sie haben genau dasselbe spezifische Gewicht wie die

---

[1]) Dasselbe Bestreben, in langen Nadeln zu krystallisieren, zeigt ja bekanntlich in noch viel stärkerem Masse das ebenfalls reguläre Chlorammonium.

ganz seltenen und äusserst kleinen klaren Würfel oder die reinen Krystallfragmente.

Spez. Gew. von $KCl$ bestimmt mit Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 1·989 bei 16°
(Mittel aus 1·9892, 1·9901, 1·9893)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pyknometer 1·989 bei 15°
(Mittel aus 1·9898, 1·9902, 1·9891).

Das richtige spezifische Gewicht des reinen Chlorkaliums ist also 1·989 bei 16°.

Die von anderen Forschern gefundenen spezifischen Gewichte sind 1·978 (Joule und Playfair), 1·986 (Buignet), 1·994 (Filhol) und 1·998 (Schröder).

Kaliumnitrat $KNO_3$. Es gehört dieses Salz wohl unter diejenigen, deren Krystalle am meisten von Mutterlaugeneinschlüssen verunreinigt sind; jeder Salpeterkrystall strotzt förmlich von Flüssigkeit: es giebt Individuen, bei welchen der Raum von mehr als 50% Mutterlauge eingenommen ist. Die Schwierigkeit, einen homogenen Krystall zu erhalten, ist deshalb eine sehr grosse. Erst durch Fraktionierung beträchtlicher Mengen des Krystallmehles und Prüfung der hierdurch isolierten schwersten Krystalle unter dem Mikroskope findet man einige ganz kleine ziemlich reine Säulchen. An ein paar auf diese Weise erhaltenen Salpeterkrystallen wurde das spezifische Gewicht bestimmt. Die schweren und reinen Krystalle wurden, da sie immer noch ein paar winzige Einschlüsse unter dem Mikroskope aufwiesen, nach der spezifischen Gewichtsbestimmung in verschiedene Stücke zerbrochen und diese wiederum in Jodmethylen gebracht. Die Fragmente schwebten fast gleichzeitig, ihre spezifischen Gewichte zeigten keinen Unterschied der dritten Dezimale: man hat dadurch also die Sicherheit, dass die erhaltene Zahl die richtige ist.

Spez. Gew. von $KNO_3$ bestimmt mittelst Jodmethylen-Xylolmischung im Pyknometer 2·109 bei 16°
(Mittel aus 2·1102, 2·1096, 2·1091)
" " " " " " " -Xylolmischung und Pipette 2·109 bei 15°
(Mittel aus 2·1088, 2·1083, 2·1097).

Das richtige spezifische Gewicht des Kalisalpeters ist also 2·109 bei 16°.

Die von anderen gefundenen Zahlen schwanken zwischen 2·07 (Page) und 2·143 (Grassi).

Natriumnitrat $NaNO_3$. Auch dieses Salz ist, wie fast alle Nitrate, stark mit Mutterlaugeneinschlüssen verunreinigt, jedoch nicht in so reichlichem Masse, wie Kalisalpeter. Besonders unter den ganz kleinen Rhom-

boëdern des Natronsalpeters waren viele ideal rein und konnten mittelst Fraktionierung isoliert werden.

Ausserdem wurde das spezifische Gewicht noch bestimmt an reinen Fragmenten, erhalten durch Zertrümmerung der grossen Rhomboëder.

**Spez. Gew. von $NaNO_3$ bestimmt mittelst Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 2·264 bei 17°**
**(Mittel aus 2·2641, 2·2634, 2·2646)**
**„ „ „ „ „ „ „ -Xylolmischung und Pipette 2·265 bei 25°**
**(Mittel aus 2·2646, 2·2649, 2·2655).**

Das richtige spezifische Gewicht des Natronsalpeters ist also 2·265 bei 15°.

Die in der Litteratur angegebenen Zahlen schwanken zwischen 1·90 und 2·261, sind also sämtlich zu niedrig.

Kaliumalaun $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24$ aq. Dieses Doppelsalz ist ausserordentlich leicht in tadellosen Oktaëdern zu erhalten: wohl kein anderes Salz wird so leicht einschlussfreie Krystalle geben wie dieses.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde sowohl an ausgesuchten und unter dem Mikroskope geprüften reinen grossen Octaëdern ausgeführt, als auch an kleinen, mittelst Fraktionierung aus einer grossen Zahl erhaltenen Krystallen.

**Spez. Gew. von Kalialaun mittelst Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 1·751 bei 20°**
**(Mittel aus 1·7522, 1·7514, 1·7507, 1·7514)**
**„ „ „ „ „ Jodmethylen-Xylolmischung und Pipette 1·751 bei 17°**
**(Mittel aus 1·7499, 1·7508, 1·7509).**

Das richtige spezifische Gewicht des reinen Kaliumalauns ist also 1·751 bei 17°.

Die von anderen Forschern angegebenen Zahlen weichen untereinander und mit meiner Zahl nicht sehr stark ab, was in der Leichtigkeit, reine Krystalle zu erhalten, seine Erklärung findet: 1·757 (Buignet), 1·751 (Joule und Playfair), 1·735 (Soret), 1·722 (Schiff).

Thalliumalaun $Tl_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24$ aq. Auch bei diesem Alaun kann man leicht ganz reine Oktaëder erhalten. Zum Überfluss wurde jedoch auch hier noch eine grosse Zahl kleiner Krystalle fraktioniert.

**Spez. Gew. von Thalliumalaun bestimmt mittelst Jodmethylen-Benzolmischung und Pyknometer 2·318 bei 20°**
**(Mittel aus 2·3178 und 2·3183)**
**„ „ „ „ „ „ Jodmethylen-Xylolmischung und Pipette 2·318 bei 15°**
**(Mittel aus 2·3178, 2·3185, 2·3192).**

Das spezifische Gewicht des reinen Thalliumalauns ist also 2·318 bei 15°.

Das einzige in der Litteratur angegebene spezifische Gewicht des Thalliumalauns stammt von Soret;[1]) es ist 2·257, ist also viel zu niedrig.

---

Die von mir erhaltenen Zahlen werden, wie ich glaube, genügend beweisen, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen mittelst Schwebung in Jodmethylen so gut wie absolut sicher ist bis in die dritte Dezimale. Es ist dies als ein Fortschritt gegenüber den früher angewendeten Methoden zu betrachten, indem wir jetzt im stande sind, mittelst dieser richtigen Zahlen verschiedene Probleme der physikalischen Chemie, die auf feste Körper Beziehung haben, in Angriff zu nehmen, welche früher wegen der äusserst schwankenden Zahlen der spezifischen Gewichte entweder ganz unzugänglich waren oder nur sehr unsichere Resultate gaben.

[1]) Z. f. Krystallogr. 11, 198.

# Über die Diffusion in Agargallerte.

Von

**Felix Voigtländer.**

## I. Einleitung.

Die Beobachtungen Grahams[1]) über den Diffusionsvorgang erstreckten sich nicht allein auf das Wasser, sondern auch auf Pflanzengallerten. Er stellte fest, dass Gallerten, welche aus Stärkemehl, thierischem Leim oder Agar-Agar mit Wasser erhalten werden, diffusibleren Substanzen den Durchgang gestatten. So schichtete er Agargelatine, welche 2 Prozent Kochsalz gelöst enthielt, auf solche mit 10 Prozent desselben Salzes und untersuchte nach Ablauf von 8 Tagen die ganze Masse schichtenweise auf den Gehalt an diesem Salze. Als Resultat seiner Versuche ergab sich, dass die Diffusion einer Krystalloïdsubstanz in einer steifen Gallerte mit kaum geringerer Geschwindigkeit als in Wasser stattfindet. Die Beweisführung beschränkte sich allerdings nur auf die Diffusion des Kochsalzes. Nach ihm sind die Diffusionserscheinungen in Agargallerte experimentell nicht weiter verfolgt worden. In Erwähnung gebracht sei noch eine Arbeit von H. de Vries[2]) über Diffusion in Wasser und Gelatine. De Vries liess gelbes chromsaures Kali gegen vierprozentige Gelatine und reines Wasser diffundieren. Da in der ersteren die Färbung weniger weit vorgedrungen war als in dem letzteren, so schloss er, dass die Diffusion in der ersteren langsamer vor sich geht als in dem letzteren.

Nach den Grahamschen Resultaten erschien es wahrscheinlich, die leicht zu behandelnde feste Agargallerte, in welcher eine Beeinflussung der Diffusionsströmung durch mechanische Mischung ausgeschlossen ist, zu einer exakten, experimentellen Prüfung der bekannten Diffusionsgesetze für Flüssigkeiten, zur weiteren Erforschung derselben und zu einer genauen Bestimmung von Diffusionskonstanten benutzen zu können. Es wurden Versuche in dieser Richtung unternommen, die Resultate derselben sind in dieser Arbeit zusammengestellt.

---

[1]) Graham, Lieb. Ann. **121**, 5, 29. 1862.

[2]) H. de Vries, Fittica, Jahresber. d. Chemie **1**, 144. 1884.

## II. Beschreibung der Bereitung der Agargallerte und der Verwendung derselben zum Versuch.

Die Droge Agar-Agar, welche in schmalen, dünnen, federkielartig gerollten, wasserfreien Streifen in den Handel kommt, giebt noch mit $99\frac{1}{2}$ Prozent Wasser eine zusammenhängende Gallerte. Der Gehalt derselben an Agar kann nur bis zu 5 Prozent gesteigert werden. In kaltem Wasser quellen die Agarblättchen wohl auf, aber erst bei circa 90° findet eine solche Verteilung statt, dass beim Abkühlen die ganze Masse gleichmässig erstarrt. Schmelz- und Erstarrungspunkt der Gallerte ändern sich mit dem Gehalt an Agar, im allgemeinen liegt der erstere höher als der letztere.

Zu den Diffusionsversuchen wurde einprozentige Agargallerte verwendet. Nachdem dieselbe etwas in kaltem Wasser gequollen war, wurde dasselbe allmählich zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde unter zeitweiligem Ergänzen des sich verflüchtigenden Wassers auf dieser Temperatur erhalten. Die durch Cellulosefasern und Eiweissgerinnsel getrübte Flüssigkeit wurde durch ein Heisswasserfilter gegossen und in Zinkblech- oder Glasformen zum Erstarren gebracht.

Die auf diese Weise erhaltene Gallerte opalisierte etwas im durchfallenden Lichte infolge geringer Mengen fein verteilten, kohlensauren Kalkes. Sie war elastisch, aber sehr wenig kompressibel. Die Agargallerte schmolz bei circa 85°, konnte aber erst bei circa 40° wieder zum Gerinnen gebracht werden. Durch Gefrieren derselben wurde der Pflanzenschleim in Form eines schwammigen Gewebes ausgeschieden. An der Luft verlor die Gallerte beständig Wasser durch Verdunsten, deswegen bildete sich ein trocknes Häutchen an der Oberfläche; auch schon durch den Druck ihres Gewichts wurde Wasser ausgepresst.

Bei gewöhnlicher Temperatur verhielt sich Agar und dessen Gallerte indifferent gegen die meisten chemischen Körper. Ihre geringe saure Reaktion wurde wohl durch Spuren von Pflanzensäuren bedingt. Da die Mutterpflanze ein Meeresgewächs ist, so waren kleine Mengen der anorganischen Salze des Meerwassers nachzuweisen. Auf den minimalen Gehalt an Säure und Chlornatrium wurde bei der Bestimmung von Säuren und Chloriden in Agargallerte Rücksicht genommen. In höheren Wärmegraden genügte schon der Zusatz einiger Tropfen einer stärkeren Säure, um das Schmelzen der Gallerte zu beschleunigen. Die Flüssigkeit war dann selbst nicht nach der Neutralisation bei niederer Temperatur zum Erstarren zu bringen. Ebenso verlor der Pflanzenschleim durch anhaltendes Kochen an Fähigkeit zu gelatinieren. Das Hinzufügen

einer grösseren Menge von Alkali zu der heissen Agarflüssigkeit hinderte nicht das Festwerden derselben. Es trat eine Braunfärbung ein, welche mit Eintritt der Neutralisation verschwand. Alkohol und Gerbsäure bewirkten die Ausfällung des Schleimes aus warmer Agarflüssigkeit. Zur Entscheidung der Frage, ob sich Agar durch Kochen mit Säuren in Körper saurer Natur verwandle oder ob es die Endreaktionen bei titrimetrischen Bestimmungen beeinflusse, wurde Agargelatine mit bekannter Menge der verschiedenartigsten Stoffe eine halbe Stunde lang gekocht und dann letztere wieder bestimmt. Es wurden immer dieselben Quantitäten wieder erhalten. Eine Ausnahme machte salpetersaures Silber, welches in der Wärme Reduktion erfuhr.

Die Diffusion in Agar konnte nach verschiedenen Richtungen hin beobachtet werden. War die Agarmasse mit Alkali und Phenolphtaleïn rot gefärbt, so trat im Moment der Berührung derselben mit einer wässerigen Säurelösung von den Begrenzungsflächen aus Entfärbung ein. Mittelst desselben Farbstoffes wurde auch die Diffusion von Alkalien veranschaulicht; ebenso konnte der Diffusionsweg von Chlornatrium durch eine geringe Quantität salpetersaures Silber, von Chlorbaryum durch chromsaures Kalium, von Ferrosulfat durch Kaliumoxydhydrat u. s. w. gezeichnet werden. Ferner wurde die Menge einer Substanz bestimmt, welche aus wässeriger Lösung in die Gallerte trat. Wenn man in Betracht zieht, dass ausser Wasser auch Öl, Alkohol, Äther, Chloroform etc. als Diffusionsflüssigkeiten dienen können, und dass der diffundierende Körper auch in der Gallerte in geringerer Menge als im Lösungsmittel gelöst enthalten sein kann, so ersieht man, dass die Versuchsanordnungen die verschiedenartigsten sein konnten. Der Diffusion von Körpern aus wässerigen Lösungen in reine Agargallerte wurde in der Arbeit als einfachste Art der Diffusion die meiste Aufmerksamkeit geschenkt.

Da Agargallerte fast gar nicht an Glas- oder Metallflächen adhärierte, so konnten leicht Agarstücke von einfacher Gestalt mit tadelloser, glatter Oberfläche erhalten werden. In einer Lösung fand dann die Diffusion durch alle Grenzflächen des Versuchsstückes statt. Wegen des geringeren spezifischen Gewichtes desselben wurde es mittelst Glasstäbe in der Versuchsflüssigkeit schwebend gehalten. Von letzterer war ungefähr das fünfzigfache der Gallerte vorhanden, oder es wurde durch ununterbrochenes Zu- und Abfliessen von Lösung die Konzentration in gleicher Höhe erhalten. Nach Beendigung des Versuches wurde anhängende Flüssigkeit mit reinem Wasser abgespült und das Agarstück mit Fliesspapier getrocknet.

Es sei hier in Erwähnung gebracht, dass wasseraufsaugende Substanzen der Gallerte Wasser entziehen. Ein Agarstück wog 67 g, nach

wiederholtem Abtrocknen nur noch 66·5 g; ein anderes wog erst 61·3 g, dann 60·6 g. Ein gleich grosses Agarstück verlor nach halbstündigem Liegen auf Fliesspapier 4 g seines ursprünglichen Gewichtes. Das Abtrocknen wurde demnach derart vorgenommen, dass Fliesspapier auf die Eintrittsfläche gelind aufgedrückt und rasch entfernt wurde. Die Agargallerte wurde dann im Dampfbade geschmolzen und wenn sie nicht säurehaltig war, auf ungefähr das sechsfache ihres Volumens mit Wasser verdünnt; dadurch wurde das Gelatinieren verhindert. Der Diffusion wurden solche Stoffe unterworfen, welche massanalytisch sicher zu bestimmen waren.

Zur Prüfung der Diffusionsgesetze liess sich am leichtesten diejenige Menge berechnen, welche nur in einer Richtung in die Agarmasse diffundiert war. Diejenigen Teile des Agarstückes also, welche von zwei, drei Seiten gleichzeitig gespeist worden waren, das sind die Kanten und Ecken der Prismen und die den Grundflächen eines Cylinders zunächst liegenden Teile, wurden von der Bestimmung der eingetretenen Menge ausgeschlossen. Wie weit noch bestimmbare Quantitäten vorgedrungen waren, zeigte z. B. bei Säuren und Alkalien die Entfärbung und Färbung der Phenolphtaleïngallerte an. Auf diese Weise konnten auch diejenigen Stücke, in welche von verschiedenen Richtungen aus die Diffusion stattgefunden hatte, erkannt und herausgeschnitten werden.

War das Gallertstück ein Cylinder, so wurde aus dem Gewicht — der Unterschied des spezifischen Gewichtes des Wassers und der Gallerte ist sehr gering — und dem Radius der Mantel berechnet; zur Bestimmung des Inhaltes einer ebenen Eintrittsfläche wurden die Begrenzungslinien gemessen. Die so erhaltenen Werte über die Grösse der Diffusionsfläche und die Menge der in einer Richtung eingetretenen Substanz können immerhin zu absoluten Diffusionsbestimmungen benutzt werden. Die Art ihrer Verwendung zu derselben wird in den folgenden Kapiteln gezeigt werden.

Es mögen noch die Fehler dieser Methode in Betracht gezogen werden. Wurde ein Agarstück nach dem Versuche abgenetzt, so konnte ihm Flüssigkeit aus denjenigen Teilen entzogen werden, welche die konzentriertesten sind. Der Fehler würde dann um so grösser geworden sein, je kürzer die Diffusionsperiode gewesen wäre. Weitere, aber geringere Fehler konnten durch Konzentrations- und Temperaturschwankungen, durch ungenaue Berechnung der Diffusionsfläche und durch das Titrieren verursacht werden. Bei 0° wanderten aus einer einprozentigen Schwefelsäurelösung innerhalb vier Stunden durch die Mantelfläche eines Cylinders, dessen Durchmesser 50 mm betrug, 234 mg Schwefelsäure. Wurde der Gallerte beim Abtrocknen $^1/_2$ ccm einprozentige Lösung entzogen und

wären aus angegebenen Gründen noch 2 mg verloren gegangen, so würde der Wert um ca. 3% zu niedrig erhalten worden sein. Für eine längere Diffusionsperiode müsste ferner das Versuchsstück bedeutend vergrössert werden, dadurch wird der Verbrauch an Lösung sehr bedeutend gesteigert. Auf Vorschlag des Herrn Prof. Ostwald wurde deswegen noch eine andere Methode in Anwendung gebracht. Die flüssige Agarmasse wurde in an einem Ende zugeschmolzene Glascylinder gegossen, zur Eintrittsfläche dienten dann die Grundflächen. Durch diese Modifikation wurde das Wegschneiden von Agargallerte vermieden, ausserdem konnte ein kleineres Stück für eine längere Diffusionsperiode benutzt werden. Die nähere Beschreibung dieser Methode wird bei der Darlegung der Bestimmung der Diffusionskonstanten erfolgen.

Es könnte angenommen werden, dass Agargallerte durch Aufnahme von Versuchsflüssigkeit oder durch Abgabe von Quellungswasser in die Lösung zu exakten Bestimmungen eingetretener Mengen der diffundierenden Substanz ungeeignet würde; das hat sich niemals gezeigt, auch nicht, wenn die Konzentration der Gallerte gering und die der Lösung sehr hoch war.

Am 9. Juni wurde ein Agarstück in destilliertes Wasser gelegt: Gewicht desselben 167·4 g, Temperatur 20°; am 25. Juni wog dasselbe 168·0 g, am 12. Juli 167·8 g.

Ein 174 g schweres Stück wurde am 9. Juni in zweiprozentige Chlornatriumlösung gebracht. Temperatur 20°.

Gewicht desselben am 25. Juni 177·5 g
„ „ „ 11. Juli 177·5 „

In einer zehnprozentigen Kochsalzlösung erhöhte ein Agarstück sein Gewicht von 54·2 g innerhalb vier Wochen durch Aufnahme von Chlornatrium auf 59·3 g.

Durch Einlagerung von diffundierenden Substanzteilchen in die Gallerte wurde eine geringe Vergrösserung des Volumens des Versuchsstückes bedingt. Durchschnitt man einen kurze Zeit der Diffusion ausgesetzt gewesenen Cylinder horizontal, so quollen die Randschichten gegenüber den Kernteilen hervor.

## III. Prüfung des Fickschen Gesetzes.

Es wurde zunächst die Frage experimentell zu beantworten gesucht: wie ist das Verhältnis eingetretener Mengen nach verschiedenen Zeitabschnitten zu einander, wenn Konzentration und Temperatur konstant bleiben und das Agarstück genügend gross ist, dass der Diffusionsstrom erst nach einer längeren Periode reflektiert wird. Diejenige Quantität, welche

durch einen Quadratzentimeter Fläche wanderte, wurde als Diffusionsmenge bezeichnet.

Eine Reihe von Versuchen wurde zuerst mit Schwefelsäure ausgeführt. Die Diffusionsgefässe, gefüllt mit 0·72prozentiger Lösung, und die Gussformen mit der Gallerte standen behufs Erniedrigung ihrer Temperatur auf 0° in einer Blechwanne mit Schnee. Als Versuchsstücke dienten Cylinder, deren Radius gleich 25 mm.

In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt; in Spalte 1 ist die Zeitdauer in Minuten angegeben, in Spalte 2 die Diffusionsmenge in Milligrammen.

| Zeitdauer Minut. $t$ | Diffus. Menge $a$ mg $SO_3$ | $x = \frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|
| 5 | 0·30 | 1·04 |
| 10 | 0·45 | 1·09 |
| 20 | 0·62 | 1·07 |
| 30 | 0·74 | 1·03 |
| 40 | 0·86 | 1·05 |
| 50 | 0·96 | 1·05 |
| 60 | 1·08 | 1·08 |
| 120 | 1·48 | 1·05 |
| 180 | 1·83 | 1·06 |
| 240 | 2·16 | 1·08 |
| 300 | 2·44 | 1·09 |
| 360 | 2·65 | 1·09 |
| 420 | 2·90 | 1·00 |
| 480 | 3·10 | 1·09 |
| 900 | 4·30 | 1·11 |
| 960 | 4·50 | 1·11 |
| 1020 | 4·61 | 1·10 |
| 1440 | 5·25 | 1·07 |
| 2880 | 7·05 | 1·02 |

Die Diffusion würde beendet gewesen sein, wenn 8·1 mg $SO_3$ durch einen Quadratzentimeter Fläche eingetreten wären. Da nach einer Stunde die Diffusionsmenge 1·08 mg betrug, nach vier Stunden 2·16 mg, das doppelte der ersteren, nach 16 Stunden 4·50 mg, ungefähr das vierfache, und nach 25 Stunden 5·35 mg, also das fünffache der ersteren Menge, so ergab sich die Gesetzmässigkeit, dass sich die eingetretenen Mengen wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten verhalten. In diesem Sinne wurden alle erhaltenen Werte $a$ auf die Zeit von 60 Minuten umgerechnet; die erhaltenen Zahlen sind in der dritten Spalte der Tabelle angegeben. Sie weisen alle auf das angegebene Gesetz hin. Hiernach erscheinen die Werte für die kürzesten und längsten Diffusionsperioden im Verhältnis zu den anderen Werten etwas zu klein. Im ersteren Falle liegt der Grund in den grösseren Versuchsfehlern, in dem letzteren darin, dass

sich im Verlaufe der Diffusionsperiode die Konzentrationsunterschiede des Agarstückes und der Lösung vermindern.

Mit derselben Schwefelsäurelösung wurden auch bei 52° Beobachtungen ausgeführt. Die Temperatur des Wassers, welches die Gefässe mit der Versuchsflüssigkeit und der Gallerte umspülte, wurde durch einen Chlorcalciumthermoregulator auf gleicher Höhe erhalten. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, sie führen zu derselben Gesetzmässigkeit.

| Versuchsdauer Minuten | Diff. Menge $a$ mg $SO_3$ | $x = \frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|
| 4 | 0·53 | 2·05 |
| 6 | 0·68 | 2·15 |
| 8 | 0·78 | 2·13 |
| 20 | 1·26 | 2·18 |
| 40 | 1·75 | 2·15 |
| 50 | 2·00 | 2·19 |
| 60 | 2·21 | 2·20 |
| 120 | 3·09 | 2·19 |
| 180 | 3·81 | 2·20 |
| 240 | 4·39 | 2·20 |

Es wurden noch weitere Versuche mit den verschiedenartigsten Körpern bei wechselnden Temperaturen und Konzentrationen vorgenommen. Die Resultate sind in der Tabelle so geordnet, dass nach Angabe der Substanz, Temperatur und Konzentration der Lösung, ausgedrückt durch die Anzahl der Milligramme in einem Kubikzentimeter, Versuchsdauer, Diffusionsmenge etc. folgen.

| Substanz | Temp. | Konzentr. mg proz.³ | Versuchsd. Min. | Diff. Menge mg | $x = \frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCl$ | 0° | 7·2 | 60 | 1·40 | 1·40 |
| | | | 120 | 1·90 | 1·38 |
| | | | 180 | 2·43 | 1·40 |
| | | | 240 | 2·82 | 1·41 |
| | | | 360 | 3·43 | 1·40 |
| | | | 420 | 3·74 | 1·42 |
| $NaCl$ | 19° | 6·3 | 25 | 0·74 | 1·15 |
| | | | 60 | 1·18 | 1·18 |
| | | | 120 | 1·66 | 1·18 |
| | | | 180 | 2·04 | 1·18 |
| | | | 240 | 2·36 | 1·18 |
| | | | 480 | 3·34 | 1·18 |
| | | | 1440 | 5·30 | 1·14 |
| $(COOH)_2$ | 40° | 7·2 | 60 | 1·64 | 1·64 |
| | | | 120 | 2·33 | 1·65 |
| | | | 180 | 2·80 | 1·62 |
| | | | 240 | 3·28 | 1·65 |

| Substanz | Temp. | Konzentr. mg proz.[3] | Versuchsd. Min. | Diff. Menge mg | $x=\frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | 40° | 121 | 60 | 23·2 | 23·2 |
| | | | 120 | 32·9 | 23·3 |
| | | | 240 | 46·0 | 23·0 |
| $Li_2O$ | 40° | 7·2 | 60 | 1·81 | 1·81 |
| | | | 120 | 2·58 | 1·83 |
| | | | 180 | 3·12 | 1·80 |
| | | | 240 | 3·64 | 1·82 |
| $N_2O_5$ | 0° | 24·5 | 60 | 4·90 | 4·90 |
| | | | 120 | 6·92 | 4·91 |
| | | | 180 | 8·48 | 4·89 |
| | | | 240 | — | — |
| $MgCl_2$ | 40° | 7·2 | 60 | 1·60 | 1·60 |
| | | | 120 | 2·25 | 1·59 |
| | | | 180 | 2·73 | 1·58 |
| | | | 240 | 3·18 | 1·59 |

Zwischen der nach $t$ Minuten in Agargallerte eingetretenen Salzmenge $a$ und der nach $t'$ Minuten eingetretenen Menge $a'$ besteht also die Relation:

$$\frac{a}{a'}=\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t'}}.$$

Aus dem Fickschen[1]) Gesetze, nach welchem die treibenden Kräfte, die den in Lösung befindlichen Stoff von Orten höherer Konzentration zu solchen niederer hinführen, dem Konzentrationsgefälle proportional sind, leitete Stefan[2]) für den Fall, dass die Salzmenge $a$, welche in der Zeit $t$ aus einer unendlich langen Säule, deren Querschnitt gleich $q$ ist, von Salzlösung mit der Konzentration $c$ in eine darüber befindliche, unendlich lange Wassersäule tritt, für die Konstante $K$ der diffundierenden Substanz folgende Formel ab:

$$a=cq\sqrt{\frac{Kt}{\pi}},$$

oder für die Salzmenge: $$a'=cq\sqrt{\frac{Kt'}{\pi}},$$

oder: $$\frac{a}{a'}=\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t'}}.$$

Diese Formel ist der experimentell gefundenen identisch. Es ist demnach ein vorzüglicher Beweis für die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes geliefert.

[1]) Fick, Pogg. Ann. **94,** 59. 1855.
[2]) Stefan, Wiener Sitzungsber. **79,** 161. 1879.

Am Schlusse der Abhandlung über die Berechnung der Grahamschen Versuche beschäftigt sich Stefan[1]) mit der Frage, in welcher Zeit eine gegebene Salzmenge über eine bestimmte Höhe gelangt. Er kommt zu dem Resultate, dass bei Veränderung der Höhendimensionen sich die Zeit im quadratischen Verhältnis ändert. Die experimentelle Bestätigung wurde zu erlangen versucht, indem die Entfernung von dem Orte der beginnenden Färbung der Phenolphtaleïngallerte bei der Diffusion von Säuren und Alkalien bis zur Eintrittsfläche senkrecht zu derselben gemessen wurde.

Diese Strecke ist in der Folge als Diffusionsweg $h$ bezeichnet. Für diese Untersuchungen wurde die Agarmasse vor dem Gerinnen mit etwas alkoholischer Phenolphtaleïnlösung vermischt, neutralisiert und mit etwas Kaliumhydroxyd — auf einen Liter mit 14 mg — oder äquivalenter Menge Schwefelsäure versetzt.

In der nächstfolgenden Tabelle sind die Resultate der Versuche mit 0·72prozentiger Schwefelsäureflüssigkeit bei 0° angegeben. Nach 60 Minuten ist die Diffusionszone 8·5 mm breit, nach 4 × 60 Minuten 17·5 mm oder beinahe 2 × 8·8 und nach 9 × 60 Minuten 26 mm oder 3 × 8·7 mm.

Die Zeit ändert sich also im quadratischen Verhältnisse. In dieser Weise sind alle Resultate auf die Zeit von einer Stunde umgerechnet und in der letzten Spalte angegeben worden.

| Versuchsdauer Minut. $t$ | Diffusionsweg $h$ mm | $x = \frac{h}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|
| 1 | 1·0 | 7·7 |
| 2 | 1·5 | 8·2 |
| 4 | 2·0 | 7·7 |
| 5 | 2·5 | 8·6 |
| 8 | 3·0 | 8·2 |
| 10 | 3·5 | 8·6 |
| 20 | 4·5 | 7·8 |
| 30 | 6·0 | 8·5 |
| 40 | 6·5 | 8·0 |
| 50 | 7·5 | 8·2 |
| 60 | 8·5 | 8·5 |
| 120 | 11·5 | 8·2 |
| 180 | 14·5 | 8·4 |
| 240 | 17·5 | 8·7 |
| 300 | 19·5 | 8·7 |
| 360 | 21·5 | 8·8 |
| 420 | 23·0 | 8·6 |
| 540 | 26·0 | 8·7 |
| 960 | 35·0 | 8·6 |
| 1500 | 43·5 | 8·7 |

Weitere Versuche ergaben dasselbe Resultat.

[1]) Stefan, Wiener Sitzungsber. **79**, 215. 1879.

| Substanz | Temperatur | Konzentration mg proz.³ | Versuchsdauer Minuten | Diffusionsweg $h$ mm | $x = \frac{h}{\sqrt{t}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCl$ | 0° | 7·2 | 60 | 10·0 | 10 |
| | | | 120 | 14·0 | 10 |
| | | | 180 | 17·5 | 10·2 |
| | | | 240 | 20·5 | 10·2 |
| $BaO$ | 0° | 7·2 | 60 | 7·8 | 7·8 |
| | | | 120 | 11·0 | 7·8 |
| | | | 240 | 15·8 | 7·9 |
| $CHOOH$ | 0° | 7·2 | 60 | 6·7 | 6·7 |
| | | | 120 | 9·5 | 6·7 |
| | | | 180 | 11·5 | 6·7 |
| | | | 240 | 13·5 | 6·8 |
| $K_2O$ | 14° | 14 | 60 | 13·0 | 13·0 |
| | | | 120 | 18·5 | 13·0 |
| | | | 180 | 23·3 | 13·0 |
| | | | 240 | 26·0 | 13·0 |
| | | | 480 | 49·0 | 13·0 |
| $P_2O_5$ | 15° | 33 | 120 | 13·0 | 9·2 |
| | | | 540 | 28·0 | 9·3 |
| $HCl$ | 15° | 0·14 | 60 | 6·0 | 6·0 |
| | | | 120 | 8·5 | 6·0 |
| | | | 180 | 10·0 | 6·0 |
| | | | 540 | 18·0 | 6·0 |
| $CH_3COOH$ | 20° | 121 | 60 | 10·0 | 10·0 |
| | | | 180 | 17·0 | 9·8 |
| | | | 240 | 20·0 | 10·0 |
| $C_2H_5COOH$ | 40° | 7·2 | 60 | 9·1 | 9·1 |
| | | | 180 | 16·0 | 9·2 |
| | | | 240 | 18·5 | 9·2 |
| $C_3H_7COOH$ | 40° | 7·2 | 120 | 12·5 | 8·9 |
| | | | 180 | 15·5 | 8·9 |
| | | | 240 | 18·0 | 9·0 |
| $SO_3$ | 50° | 6·8 | 2 | 2·7 | 14·8 |
| | | | 6 | 4·8 | 15·1 |
| | | | 8 | 5·5 | 15·0 |
| | | | 50 | 13·5 | 14·8 |
| | | | 120 | 21·0 | 14·9 |
| | | | 240 | 30·0 | 15·0 |

Chabry[1]) bestätigte ebenfalls experimentell diese Stefanschen Resultate. Er liess Säurelösung gegen Wasser und Gelatine, welche mit Orceïn gefärbt waren, diffundieren. Dieselben befanden sich in Glasröhren, die an dem einen Ende durch einen Hahn zu verschliessen waren, an dem anderen mit der Versuchsflüssigkeit in Verbindung standen. Die Bewegung

[1]) Journ. de Phys. (2) **7**, 115. 1888. Diese Zeitschr. **2**, 440. 1888.

geschah nach der Formel $\frac{H}{\sqrt{t}} = \text{konst.}$, wenn $H$ die Höhe, bis zu welcher die Diffusion nach der Zeit $t$ gelangt war, bedeutete.

Nach dem Gesetze der Hydrodiffusion wächst auch die Diffusionsmenge proportional mit Zunahme der Konzentration der Versuchsflüssigkeit, insofern letztere nicht durch Dissociation oder Aggregation der gelösten Substanz verändert wird. Die Resultate von Versuchen, welche mit Schwefelsäurelösungen von verschiedener Konzentration ausgeführt wurden, sind in folgender Tabelle mitgeteilt. Versuchstemperatur war 0°. Es wurden Agarcylinder verwendet, deren Radius gleich 25 mm.

| Temp. | Konzentr. mg proz.³ | Diffusionsmenge mg $SO_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 60 Min. | 120 Min. | 180 Min. | 240 Min. |
| 0° | 10 | 1·46 | 2·05 | 2·53 | 2·92 |
| | 210 | 31·7 | 44·7 | — | — |
| | 105 | 15·7 | — | 27·5 | — |
| | 7·2 | 1·06 | 1·50 | 1·85 | 2·15 |
| | 2·5 | 0·37 | 0·52 | — | — |
| | 1·2 | — | 0·25 | 0·31 | 0·37 |
| | 0·7 | 0·10 | 0·15 | — | 0·22 |
| 20° | 7·2 | 1·50 | 2·10 | 2·60 | 2·95 |
| | 45·5 | 9·60 | — | 16·8 | 19·2 |
| 40° | 7·2 | 1·93 | 2·72 | 3·34 | 3·83 |
| | 45·5 | 12·3 | 17·4 | 21·1 | 24·6 |

Miteinander verglichen, zeigen die gefundenen Werte folgendes Verhältnis zu einander:

| Temp. | Konzentr. mg proz.³ | Diffusionsmenge mg $SO_3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 60 Min. | 120 Min. | 180 Min. | 240 Min. |
| 0° | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 210 | 217 | 218 | — | — |
| | 105 | 108 | — | 108 | — |
| | 7·2 | 7·2 | 7·3 | 7·3 | 7·3 |
| | 2·5 | 2·5 | 2·5 | — | — |
| | 1·2 | 1·2 | 1·2 | 1·2 | 1·3 |
| | 0·7 | 0·7 | 0·7 | 0·7 | 0·7 |
| 20° | 10·0 | 10 | — | 10·0 | 10 |
| | 63·2 | 64 | — | 64·6 | 65 |
| 40° | 10·0 | 10·0 | 10·0 | 10·0 | 10·0 |
| | 63·2 | 63·7 | 62·7 | 63·2 | 64·2 |

Die Diffusionsmenge wächst demnach proportional mit Steigerung der Konzentration der Versuchsflüssigkeit. Bei stärkeren Lösungen nimmt

sie etwas rascher zu. Der Grund hierfür liegt wohl in der Erhöhung der Temperatur des Gallertstückes bei der Berührung mit Schwefelsäure.

Es mögen noch die Resultate einiger anderer Versuche folgen.

Die Agarstücke waren Cylinder, deren Durchmesser gleich 45 mm.

Salpetersäure. Temperatur der Lösung 0°. Versuchsdauer 180 Minuten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konzentration | 7·2:1000. | Diffusionsmenge | 2·5 mg $N_2O_5$ |
| „ | 24·0:1000. | „ | 8·5 „ „ |

Die letztere Konzentration ist die 3·33fache der ersteren, die letztere Diffusionsmenge die 3·4fache der ersteren.

Natriumoxyd. Temperatur 0°. Versuchsdauer 120 Minuten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konzentration | 7·0:1000. | Diffusionsmenge | 1·64 mg $Na_2O$ |
| „ | 47·0:1000. | „ | 11·06 „ „ |

Die Konzentration wächst im Verhältnis 10:67, die Menge 10·0:67·4.

Essigsäure. Temperatur 20°. Versuchsdauer 60 Minuten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konzentration | 7·2:1000. | Diffusionsmenge | 1·06 mg $C_2H_4O_2$ |
| „ | 133·0:1000. | „ | 18·8 „ „ |
| „ | 950·0:1000. | „ | 100·0 „ „ |

Hier verhalten sich die Diffusionsmengen wie 1:17·7:94·3, die Konzentration wächst 1:18·5:132; jene nimmt also in einem bedeutend geringeren Masse zu als diese.

## IV. Bestimmung der absoluten Diffusionsgeschwindigkeit.

Die Methoden zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit, welche von Graham,[1] Schumeister,[2] Wroblewski,[3] de Heen,[4] Scheffer[5] vorgeschlagen und benutzt worden sind, haben wegen der Schwierigkeit ihrer Ausführung wenige Resultate geliefert. Dieselben weichen für einen und denselben Körper bei verschiedenen Beobachtern nicht unerheblich voneinander ab. So fand Stefan[6] aus den Grahamschen Versuchen für die Konstante des Chlornatriums bei 20° den Wert 1·23, Wroblewski 0·92. Die Beobachtungen, welche Graham über die Diffusion in Agargallerte anstellte, sind später auch von Stefan berechnet worden;[6] er fand, dass die Geschwindigkeit des Chlornatriums durch Gallerte geringer ist, als die durch reines Wasser. Wenn letzteres Thatsache wäre, so könnte doch für den Fall, dass die Konstanten für Agar

[1]) Graham, Lieb. Ann. **77**, 56 u. 129; **80**, 197; **121**, 1862. [2]) Schumeister, Wiener Ber. **79**, II. 623. 1879. [3]) Wroblewski, Wied. Ann. **13**, 606. 1881. [4]) De Heen, Belg. Acad. Bull. (3) **8**, 219; Jahresber. f. Chemie 1884, S. 145. [5]) Scheffer, diese Zeitschr. **2**, 401. 1888. [6]) Stefan, Wiener Ber. **79**, 167. 1879.

um gleichviel abnehmen, die Diffusion in Gallerte zu absoluten Messungen benutzt werden.

Wie schon erwähnt, konnte durch zwei verschiedene Anordnungen des Versuches die Quantität der diffundierenden Substanz bestimmt werden. Diffundierte der Körper nur in einer Richtung, etwa durch die Grundfläche eines sehr langen Cylinders, so wurde die Konstante aus der eingetretenen Menge durch die Stefansche[1]) Formel

$$A = 2cq\sqrt{\frac{Kt}{\pi}}$$

berechnet.

Sie ist auch verwendbar, wenn die Diffusion in das Agarstück mit geraden Flächen von allen Seiten stattfindet, vorausgesetzt, dass sich die verschiedenen Ströme noch nicht begegnet haben und die Ecken und Kanten vor der Untersuchung entfernt werden. Ist das Versuchsstück ein Cylinder, so muss die Diffusionsmenge durch eine besondere Formel dargestellt werden. Nach der ersten Methode wurde die Konstante für Salzsäure 2·04, nach der zweiten 1·98 bei 20° gefunden. Die Diffusionsmenge betrug für eine ebene Fläche bei 20° und 0·85 prozentiger Lösung 5·50 mg $HCl$, für die Fläche eines Cylinders, dessen Durchmesser 25 mm, aber nur 4·62 mg $HCl$.

Zur Bestimmung von Konstanten wurde die erste, von Herrn Prof. Ostwald vorgeschlagene Methode benutzt. In 250 mm lange, 30 mm breite Glascylinder, die an dem einen Ende zugeschmolzen, auf dem anderen glatt abgeschliffen waren, wurde Agarflüssigkeit gegossen und zwar durch künstliche Verlängerung der Röhre mittelst Umwickeln von Fliesspapier einige Centimeter über die Mündung angefüllt. Der Inhalt des Glascylinders wurde durch Umspülen mit kaltem Wasser rascher zum Erstarren gebracht, als die Flüssigkeit in der Papierhülle, da umgekehrten Falles sich Luftblasen zwischen Glaswandung und Agarmasse angesetzt haben würden. Behufs Fertigstellung zum Versuch liess sich durch einen glatten Schnitt die Gallerte bis zur Cylindermündung leicht entfernen. Da nun Agar nicht an der Glaswandung haftete, sondern von derselben durch eine dünne Wasserschicht getrennt war, so mischte sich dieselbe mit der darüberstehenden schweren Lösung. Es fand dann seitliche Diffusion statt. Das zeigte sich, wenn über rotgefärbter Gallerte Schwefelsäurelösung geschichtet wurde. Waren aber der Gallerte 2—3 Prozent Zucker zugesetzt worden, so fand die Entfärbung gleichmässig von der Oberfläche aus statt. Wurde der Cylinder mit der Öffnung nach unten gestellt, so glitt während des Versuchs die Gallerte aus demselben. Auf Vorschlag des Herrn Prof.

[1]) Vgl. auch Schumeister Wiener Ber. **79**, II. 615. 1879.

Ostwald wurde die Glaswandung mit Chromgelatine überzogen und dem Sonnenlicht ausgesetzt, ehe die Agarmasse in den Cylinder gegossen wurde, wodurch dieser Übelstand verschwand. In Draht eingeflochten, konnte er nun so umgestülpt in ein Becherglas mit Versuchsflüssigkeit gehängt werden. Lösung und Gallerte wurden im Thermoregulator angewärmt. Während des Versuches tropfte beständig Versuchsflüssigkeit aus Mariotteschen Flaschen in das Diffusionsgefäss, mittelst dünner Heberröhrchen wurde der Überschuss weggenommen. Die eintretende Lösung war vorerst in U-förmig gebogenen Röhren mittelst Wasser gewärmt worden. In dieser Anordnung konnte die Diffusion mehrere Tage stattfinden, ohne dass die Strömung den Cylinderboden erreicht hätte.

Es wurde zunächst die Frage zu beantworten versucht, ob die Steigerung des Gehaltes der Gallerte an Agar die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst. Es möge zunächst folgender Orientierungsversuch erwähnt werden. Für Gallerte von verschiedenem Gehalte wurde der Diffusionsweg gemessen. Als Versuchsflüssigkeit diente 0·72prozentige Schwefelsäurelösung. Temperatur 0°. Nach einstündiger Diffusion ergaben sich folgende Resultate. Diffusionsweg bei einem Gehalte der Gallerte an

Agar 1% = 8·5 mm
2% = 7·8 „
4% = 7·0 „

Das Diffusionsgebiet wurde demnach mit Wachsen der Konzentration kleiner, sehr wenig oder gar nicht die Diffusionsmenge, denn dieselbe betrug:

für einprozentige Agarg. 1·08 mg $SO_3$
„ zweiprozentige „ 1·10 „ „
„ vierprozentige „ 1·09 „ „

Radius des Cylinders = 25 mm.

Die Schlussfolgerung von De Vries[1]), dass die Diffusion in Wasser rascher vor sich geht, als in Gelatine, hat nur bis zu einem bestimmten Grade Berechtigung.

Mit verschiedenen Körpern wurden zur Bestimmung von Konstanten bei Zunahme des Gehaltes an Agar in der Gallerte Versuche vorgenommen; Dauer derselben 2—3 Tage. Temperatur 20°.

| Substanz | Konzentration mg proz.³ | $K_{20}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1% Agar | 2% Agar | 3% Agar | 5% Agar |
| $NaCl$ | 10 | 1·04 | 1·03 | 1·03 | — |
| $HCl$ | 7·5 | 2·04 | — | 2·04 | — |
| $N_2O_5$ | 9·3 | 2·05 | — | 2·07 | — |
| $MgCl_2$ | 8·6 | 0·75 | — | — | 0·73 |

[1]) Fittica, Jahresber. d. Chem. 1, 144. 1884.

Nach diesen Resultaten ist die Diffusionsgeschwindigkeit in allen Agarkonzentrationen die gleiche. Es ist noch möglich, dass dieselbe in dreiprozentiger Agargallerte etwas kleiner ist, als in einprozentiger, der Unterschied könnte gleich der Versuchsfehlerbreite sein, etwa $^1/_2$ bis 1 prozentig. Wenn nun die Geschwindigkeit in fünfprozentiger Agargallerte so unwesentlich gegen die in einprozentiger abgenommen hat, so ist zu erwarten, dass dieselbe in reinem Wasser ebenso gross ist, als in einprozentiger Agargallerte. Die bereits am Wasser beobachteten Konstanten für Chlornatrium sind allerdings etwas grösser als die für Agar gefundenen. Für die Konstante bei 20° erhielt

| | | |
|---|---|---|
| Scheffer | den Wert | 1·16 |
| de Heen | „ „ | 1·21 |
| Graham | „ „ | 1·25 |
| Wroblewski | „ „ | 0·92 |
| Schumeister | „ „ | 1·11 |
| | „ „ | 1·05 |
| | „ „ | 1·08. |

Herr Dr. Nernst[1]) berechnete den Diffusionskoeffizienten aus der Leitfähigkeit des galvanischen Stromes und aus den Gasgesetzen zu 1·12, der an Agar beobachtet ist 1·03. Die Resultate weiterer Versuche sind mit den Werten anderer Beobachter in folgender Tabelle zusammengestellt. In Kolumne 2 und 3 sind die eigenen Beobachtungen und die Konzentration der dazu verwendeten Lösungen angegeben, in Kolumne 4, 5, 6 u. 7 die Resultate anderer Beobachter, in 8 die Berechnungen des Herrn Dr. Nernst.

| Substanz | Konzentr. mg proz.³ | Konst. | Konzentr. mg proz.³ | Konst. | Konst. | Beobachter | Berechnet von W. Nernst |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Salzsäure | 7·5 | $K_{20}=2·04$ | 14·5 | $K_5=1·55$ | $K_{20}=2·34$ | *Scheffer* | $K_{20}=2·59$ |
| | | | 14·5 | $K_0=1·39$ | $K_{20}=2·55$ | „ | |
| Salpetersäure | 9·2 | $K_{20}=2·07$ | 56·7 | $K_{5·5}=1·53$ | $K_{20}=2·28$ | „ | $K_{20}=2·36$ |
| | | | 50·4 | $K_{8·5}=2·25$ | $K_{20}=2·35$ | „ | |
| Kaliumhydrat | 7·0 | $K_{20}=1·82$ | 1·7 | $K_{13·5}=1·66$ | $K_{20}=1·93$ | „ | $K_{20}=2·10$ |
| Natriumhydrat | 7·0 | $K_{20}=1·25$ | 7·0 | $K_8=1·06$ | $K_{20}=1·46$ | „ | $K_{20}=1·50$ |
| Kaliumchlorid | 7·0 | $K_{20}=1·40$ | 75 | $K_{18·8}=1·32$ | $K_{20}=1·35$ | *Schumeister* | $K_{20}=1·53$ |
| Ammoniumchlorid | 8·0 | $K_{20}=1·32$ | 48 | $K_{17·5}=1·31$ | $K_{20}=1·37$ | *Scheffer* | $K_{20}=1·44$ |
| | 10·0 | $K_{20}=1·36$ | 130 | $K_{20·5}=1·34$ | $K_{20}=1·33$ | *Schumeister* | — |
| Baryumchlorid | 10·0 | $K_8=0·69$ | 125 | $K_8=0·66$ | | *Scheffer* | — |
| Weinsäure | 7·2 | $K_2=0·34$ | 20 | $K_2=0·34$ | | „ | — |

[1]) W. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 613. 1888.

Die an der Gallerte beobachteten Konstanten sind kleiner, ebenso gross oder grösser als diejenigen für Wasser, doch sind auch die verwendeten Lösungen von sehr verschiedener Konzentration. Die Frage, ob die Diffusion in Agar und Wasser identisch ist, wird erst endgültig entschieden werden können, wenn weitere Beobachtungen an reinem Wasser oder einer anderen Gallerte, etwa Kieselsäuregallerte, gemacht worden sind.

### V. Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsgeschwindigkeit sind wenige vorhanden. Gelegentlich der Berechnung seiner Versuche der Diffusion mit schwefelsaurem Zink leitete H. F. Weber[1]) für wachsende Temperaturen, wenn $K =$ Konstante ist, folgende Formel ab:

$$K_t = K_0\,(1 : 0{\cdot}0557\,t).$$

Auch Schumeister[2]) und P. de Heen[3]) kamen experimentell zu der Thatsache, dass sich die Erhöhung der Geschwindigkeit von 0° bis 60° durch einen linearen Koeffizienten ausdrücken lasse. P. de Heen fand weiter, dass der Temperaturkoeffizient unabhängig von der Natur des Salzes ist. Demnach lässt sich dieser Koeffizient $\alpha$ für 20° innerhalb 0° bis 40° durch die Formeln ausdrücken:

$$\alpha = \frac{K_{20} - K_0}{20\,K_{20}},$$

$$\alpha = \frac{K_{40} - K_{20}}{20\,K_{20}}.$$

Die auf diesem Gebiete in umfangreicher Weise vorgenommenen Versuche wurden derart ausgeführt, dass Gallertcylinder in die Versuchsflüssigkeit gebracht wurden und nach mehrstündiger Diffusion die eingetretene Menge bestimmt wurde. Da die Gallerte bei ca. 60° durch gelinden Druck zerfällt, so wurden die Untersuchungen bis zur Temperatur von 40° ausgedehnt und zwar dienten als Versuchstemperaturen hauptsächlich 0°, 20° und 40°.

Es mögen zunächst die Resultate einiger Versuche folgen, welche bezweckten, die Zunahme der Diffusionsmenge mit Steigerung der Temperatur festzustellen. Aus einer 0·72prozentigen Lösung waren nach zweistündiger Diffusionsperiode durch einen Quadratzentimeter Mantelfläche eines Cylinders von dem Durchmesser gleich 50 mm eingetreten

---

[1]) H. F. Weber, Wied. Ann 7, 536. 1879.

[2]) Schumeister, Wiener Ber. 79, II. 624. 1879.

[3]) de Heen, Belg. Acad. Bull. (3) 8, 219; Jahresber. f. Ch. 1884. S. 145.

bei 0° 1·50 mg $SO_3$
„ 18° 2·04 „ „
„ 40° 2·70 „ „
„ 54° 3·14 „ „

Die Zunahme beträgt pro Grad

von 0° bis 18° 0·03 mg $SO_3$
„ 18° „ 40° 0·03 „ „
„ 40° „ 54° 0·031 „ „

Bei der Konzentration 4·55:100 und einstündiger Dauer war die Diffusionsmenge

bei 0° 6·9 mg $SO_3$
„ 20° 9·6 „ „
„ 40° 12·3 „ „

eine Zunahme pro Grad von 0·135 mg $SO_3$.

Chlornatrium. Konzentration 7·2:1000. Nach vier Stunden ist die Diffusionsmenge

bei 0° 2·00 mg $NaCl$
„ 20° 2·77 „ „
„ 40° 3·57 „ „

Zunahme pro Grad 0·038 mg und 0·04 mg $NaCl$.

Essigsäure. Konzentration 122:1000. 60 Minuten. Diffusionsmenge

bei 0° 12·1 mg Essigsäure
„ 20° 17·5 „ „
„ 40° 22·8 „ „

Von 0° bis 20° ist die Zunahme 0·27 mg Essigsäure
„ 20° „ 40° „ „ „ 0·265 „ „

Hiernach nimmt die Menge von Grad zu Grad um gleichviel zu. Weitere Versuche bestätigten dieses Gesetz. In folgendem sind die Durchschnittsresultate von Bestimmungen, die nach 1, 2, 3 und 4 Stunden ausgeführt wurden, angegeben. Die Substanzen waren gelöst 7·2 mg pro Kubikzentimeter.

| Substanz | Diffusionsmenge nach 60 Minuten | | |
|---|---|---|---|
| | 0° | 20° | 40° |
| Ameisensäure | 0·93 | 1·26 | 1·60 |
| Essigsäure | 0·76 | 1·06 | 1·36 |
| Propionsäure | 0·67 | 0·97 | 1·27 |
| Buttersäure | 0·63 | 0·90 | 1·20 |
| Oxalsäure | 0·92 | 1·27 | 1·64 |
| Weinsäure | 0·76 | — | 1·35 |
| Citronensäure | 0·65 | — | 1·25 |

| Substanz | Diffusionsmenge nach 60 Minuten | | |
|---|---|---|---|
| | 0° | 20° | 40° |
| Kaliumoxyd | 1·35 | 1·78 | 2·23 |
| Natriumoxyd | 1·18 | 1·53 | 1·87 |
| Ammoniak | 1·10 | 1·52 | — |
| Lithiumoxyd | 1·04 | 1·44 | 1·82 |
| Baryumoxyd | 1·16 | 1·56 | 1·96 |
| Schwefelsäureanhydrid | 1·07 | 1·49 | 1·92 |
| Salzsäure | 1·40 | 1·95 | — |
| Salpetersäureanhydrid | 1·44 | 1·98 | — |
| Kaliumchlorid | 1·20 | 1·60 | 2·00 |
| Natriumchlorid | 0·09 | 1·38 | 1·77 |
| Ammoniumchlorid | 1·13 | 1·56 | 2·00 |
| Calciumchlorid | 0·85 | — | — |
| Magnesiumchlorid | 0·82 | 1·20 | 1·57 |
| Baryumchlorid | 0·98 | 1·33 | 1·70 |
| Nickelchlorür | 0·91 | 1·24 | 1·59 |
| Kobaltchlorür | 0·90 | 1·23 | 1·56 |

Diese Resultate wurden folgendermassen zur Bestimmung der absoluten Diffusionsgeschwindigkeit benutzt. Es wurden aus ihnen nach der Stefanschen Formel die Konstanten berechnet und dieselben denen an ebener Fläche gefundenen proportional gesetzt und darnach umgerechnet.

Es ist für einen Cylinder, dessen Radius = 25 mm,

$$K_{20} = 0\cdot69,$$

für eine ebene Fläche $K_{20} = 1\cdot03$.

Aus obigen Versuchen ist nach vier Stunden bei 10° die Diffusionsmenge 0·72prozentiger Lösung für Chlornatrium 2·385 mg.

Hiernach ist $K_{10} = 0\cdot516$ oder $\frac{1\cdot03}{0\cdot69} = \frac{x}{0\cdot516}$; $x = 0\cdot77 = K_{10}$.

Stefan berechnete aus dem Grahamschen Diffusionsversuch des Chlornatriums in Gallerte $K_{10} = 0\cdot776$.

Die indirekt und direkt gefundenen Zahlen stimmen sehr gut überein. Auch die an einer ebenen Fläche ausgeführten Versuche ergeben fast dieselben Resultate, wie die am Cylinder beobachteten:

| | Für ebene Fläche | Cylindermantel |
|---|---|---|
| $HCl$ | $K_{20} = 2\cdot05$ | 2·06 |
| $HNO_3$ | „ $= 2\cdot07$ | 2·10 |
| $MgCl_2$ | „ $= 0\cdot75$ | 0·77 |
| $NH_4Cl$ | „ $= 1\cdot30$ | 1·31 |
| $H_2SO_4$ | „ $= 1\cdot20$ | 1·21 |
| $Na_2O$ | „ $= 1\cdot25$ | 1·26 |
| $CH_3COOH$ | „ $= 0\cdot65$ | 0·64 |

In der folgenden Tabelle sind die aus den Diffusionsmengen berechneten Konstanten angeführt; in den beiden letzten Kolumnen ist der

Temperaturkoeffizient für 20°, von 0°—20° und 20°—40° berechnet, angegeben.

| Substanz | $K_0$ | $K_{20}$ | $K_{40}$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | 0·472 | 0·867 | 1·49 | 0·0228 | 0·0306 |
| Essigsäure | 0·318 | 0·64 | 1·04 | 0·0245 | 0·0326 |
| Propionsäure | 0·245 | 0·514 | 0·882 | 0·0261 | 0·0358 |
| Buttersäure | 0·217 | 0·443 | 0·788 | 0·0256 | 0·0385 |
| Oxalsäure | 0·461 | 0·894 | 1·47 | 0·0242 | 0·0322 |
| Weinsäure | 0·316 | — | 0·996 | — | — |
| Citronensäure | 0·231 | — | 0·854 | — | — |
| Schwefelsäure | 0·637 | 1·21 | 2·01 | 0·0236 | 0·033 |
| Salzsäure | 1·07 | 2·06 | — | 0·0246 | — |
| Salpetersäure | 1·10 | 2·10 | — | 0·0226 | — |
| Kaliumoxyd | 1·01 | 1·75 | 2·36 | 0·0209 | 0·026 |
| Natriumoxyd | 0·764 | 1·26 | 1·85 | 0·0195 | 0·024 |
| Ammoniak | 0·661 | 1·26 | — | 0·023 | — |
| Lithiumoxyd | 0·591 | 1·13 | 1·81 | 0·0239 | 0·0295 |
| Baryumoxyd | 0·735 | 1·33 | 2·10 | 0·0224 | 0·0291 |
| Strontiumoxyd | 0·685 | 1·26 | 2·01 | 0·0229 | 0·0297 |
| Calciumoxyd | 0·735 | 1·40 | 2·18 | 0·0237 | 0·028 |
| Kaliumchlorid | 0·786 | 1·40 | 2·18 | 0·0219 | 0·0279 |
| Natriumchlorid | 0·535 | 1·04 | 1·71 | 0·0243 | 0·0332 |
| Ammoniumchlorid | 0·682 | 1·32 | 2·16 | 0·0236 | 0·0314 |
| Calciumchlorid | 0·394 | — | 1·40 | — | — |
| Magnesiumchlorid | 0·402 | 0·77 | 1·40 | 0·024 | 0·0346 |
| Baryumchlorid | 0·525 | 0·98 | 1·58 | 0·0232 | 0·0306 |
| Nickelchlorür | 0·454 | 0·84 | 1·48 | 0·0231 | 0·0322 |
| Kobaltchlorür | 0·443 | 0·83 | 1·33 | 0·0232 | 0·0304 |

Der aus den Werten niederer Temperaturen berechnete Temperaturkoeffizient ist hier noch kleiner als derjenige aus denen der höheren. Nimmt man das Mittel beider, so ist

$$\text{für } KCl \quad \alpha = 0{\cdot}025$$
$$NaCl \quad \alpha = 0{\cdot}028$$
$$NH_4Cl \quad \alpha = 0{\cdot}027$$

Herr Dr. Nernst[1]) berechnete den Koeffizient für einbasische Salze für 18° zu 0·026, für Säuren und Basen zu 0·024. Die Versuche ergaben für Säuren den Mittelwert 0·0236 und für Basen 0·024, sie stimmen also mit den von Herrn Dr. Nernst berechneten überein. Da die eingetretene Salzmenge $A$ linear mit Zunahme der Temperatur $t$ wächst, so ist der Temperaturkoeffizient $\alpha$ durch folgende Funktion auszudrücken:

$$A_t = A_0\ (1 + \alpha t)$$
$$K = \text{konst.}\, A^2 \text{ daher}$$
$$K_t = K_0\ (1 + \alpha t)^2.$$

[1]) W. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 624. 1888.

$\alpha$ ist dann für

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ameisensäure | 0·180 | Kaliumoxyd | 0·163 |
| Essigsäure | 0·198 | Natriumoxyd | 0·144 |
| Propionsäure | 0·224 | Ammoniak | 0·190 |
| Buttersäure | 0·214 | Lithiumoxyd | 0·192 |
| Oxalsäure | 0·195 | Kaliumchlorid | 0·167 |
| Weinsäure | 0·194 | Natriumchlorid | 0·197 |
| Citronensäure | 0·230 | Ammoniumchlorid | 0·190 |
| Schwefelsäure | 0·190 | Magnesiumschlorid | 0·180 |
| Salpetersäure | 0·197 | Baryumchlorid | 0·184 |
| Salzsäure | 0·183 | Kobaltchlorür | 0·180 |

Die Resultate dieser Arbeit, kurz zusammengefasst, sind folgende:

1. Die Diffusion in Agargallerte aus wässerigen Lösungen wird nicht durch den Imbibitionsvorgang gestört.

2. Die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes für verdünntere Lösungen konnte in umfangreicher Weise nachgewiesen werden.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit einer Substanz ist in verschiedenen Konzentrationen der Agargallerte dieselbe. Die an der Gallerte beobachteten Diffusionskonstanten sind gleich denen, welche für Wasser gefunden worden, oder grösser und kleiner als diese.

4. Mit Erhöhung der Temperatur wächst nicht die Konstante, sondern die eingetretene Salzmenge in linearem Verhältnis.

Nach diesen Erfahrungen kann also die Agargallerte in ausgiebigstem Masse zur Beobachtung der Diffusionserscheinungen verwendet werden.

Diese Arbeit ist im Laboratorium des hygienischen Institutes unter Leitung des Herrn Medizinalrat Prof. Dr. Franz Hofmann begonnen und im chemisch-physikalischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ostwald beendet worden; ich kann nicht umhin, diesen Herrn für ihre liebenswürdige Unterstützung in Rat und That den herzlichsten Dank zu sagen.

---

# Über die reversible Umwandlung des Cupribikaliumchlorids.

Von

**Wilh. Meyerhoffer.**

(Mit Tafel IX und 2 Holzschnitten.)

Die folgenden Versuche sind in der Absicht unternommen, neue Belege für das chemische Gleichgewicht bei „kondensierten Systemen" zu liefern. Gleichzeitig erschien es von Interesse, durch passende Wahl, eine gewisse Variation der Versuche auf isomorphe oder analoge Verbindungen zu ermöglichen. Die Untersuchung wurde im Winter 1888 bis 1889 im Laboratorium der Amsterdamer Universität unter der Leitung des Herrn Prof. van't Hoff ausgeführt. Es sei mir gestattet, demselben an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten.

## 1. Zusammenstellung der bisher bekannten Fälle von Gleichgewicht bei kondensierten Systemen.

Das Gleichgewicht bei einem kondensierten System, d. h. bei einem Gemenge fester oder flüssiger Körper ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln oder Gasen, ist nach van't Hoff[1]) durch eine Temperatur, genannt Umwandlungstemperatur, charakterisiert, die die einzige ist, bei welcher die beiden verschiedenen Formen des kondensierten Systems nebeneinander bestehen können. Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur ist nur je eine dieser Formen existenzfähig (Gesetz der Unverträglichkeit kondensierter Systeme).

Es ist gleichgültig, ob die Verschiedenheit beider Systeme physikalischer oder chemischer Natur ist, aber man kann auf Grund derselben eine Einteilung der studierten Fälle vornehmen.

Rein physikalischer Art sind:

1) Alle Schmelzerscheinungen. Dieselben genügen ganz der obigen

[1]) Études de dynamique chimique 139.

Definition; die Umwandlungstemperatur ist der Schmelzpunkt, jedes System besteht hier aus je einem Körper. Hieran reiht sich:

2) Die Umwandlung sogenannter „physikalischer Isomeren", wobei die Systeme auch noch aus je einem Körper bestehen, welcher vor und nach der Umwandlungstemperatur verschiedene Struktur besitzt. Die hierher gehörigen Fälle, unter welche z. B. die Umwandlung des Schwefels bei 96·5° fällt, sind unter dem Namen „Enantiotropie" ausführlich in O. Lehmanns „Molekularphysik"[1]) zusammengestellt. (In einem Falle sind die Phänomene der Umwandlungstemperatur sogar bei einer „chemischen Isomerie" konstatiert, wie es die Überführung des grünen in den weissen Chinondihydroparadicarbonsäureester[2]) zeigt, wobei es sich um verschiedene Atomstruktur handelt.)

3) Die Bildung und Spaltung sogenannter „Molekülverbindungen" fallen schon mehr ins chemische Gebiet. Hierbei bestehen die Systeme aus mehr als einem Körper. Wir unterscheiden zwei Hauptgruppen:

a) Bildung und Zerfall von Hydraten, wovon als beststudiertes Beispiel das Glaubersalz angeführt werden mag, ausgedrückt durch das Symbol

$$Na_2SO_4, 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4, H_2O + 9H_2O,$$

welche Umwandlung bekanntlich bei 33° stattfindet[3]).

b) Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, wovon drei Fälle bekannt sind:

α) Astrakanit[4]). Dasselbe bildet sich oberhalb $21\frac{1}{2}°$ aus seinen Komponenten und zerfällt unterhalb dieser Temperatur wieder in dieselben:

$$(SO_4)_2 Na_2 Mg, 4H_2O + 13H_2O \leftrightarrows SO_4 Na_2, 10H_2O + SO_4 Mg, 7H_2O.$$

β) Natriumammoniumracemat[5]) zeigt eine ähnliche Umwandlung in die beiden Tartrate oberhalb und unterhalb 27°:

$$2C_4O_6H_4NaNH_4, 4H_2O \leftrightarrows (C_4O_6H_4NaNH_4)_2, 2H_2O + 6H_2O.$$

γ) Kupfercalciumacetat[6]) spaltet sich bei 76° in die beiden Einzelsalze:

$$(C_2H_3O_2)_4 CaCu, 6H_2O \leftrightarrows (C_2H_3O_2)_2 Ca, H_2O + (C_2H_3O_2)_2 Cu, H_2O + 4H_2O.$$

4) Schliesslich gehört hierher die gegenseitige Umwandlung unter

[1]) Leipzig bei W. Engelmann 1888, S. 153. [2]) Lehmann, loc. cit. S. 74. [3]) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **29**, 62; **37**, 157; **49**, 32. Siehe auch van't Hoff und van Deventer, diese Zeitschr. **1**, 178. 1887. [4]) van't Hoff und van Deventer, loc. cit. 170. [5]) Dieselben loc. cit. 177. [6]) Reicher, diese Zeitschr. **1**, 221.

sogenannter „doppelter Zersetzung" als offenbar tiefgehende chemische Erscheinung. Beide Systeme sind aus mehreren Körpern zusammengesetzt. Hiervon ist nur ein einziger Fall bekannt[1]):

Bei 31° gehen ineinander über

$$2MgSO_4,7H_2O + 2NaCl \rightleftarrows MgNa_2(SO_4)_2,4H_2O + MgCl_2,6H_2O + 4H_2O.$$

## 2. Die Spaltung des Cupribikaliumchlorids.

Von den Beispielen reversibler Umwandlung von Doppelsalzen, welche O. Lehmann[2]) anführt, erschien eines für eine nähere Untersuchung sehr geeignet. Es war dies das blaue Kupferchloridchlorkalium, $CuCl_2,2KCl, 2H_2O$, von welchem Lehmann angiebt, dass es in $CuCl_2$ und $2KCl$ zerfalle. Es lässt sich dieses Doppelsalz leicht rein darstellen und dann sind auch die auffälligen Farben der Kupferverbindungen der Erkennung von Umsetzungen sehr günstig.

An diesem Doppelsalze wurden zunächst folgende Eigentümlichkeiten beobachtet:

1) Im geschlossenen Rohre im Wasserdampf erhitzt, nimmt der Körper unter Feuchtwerden eine braune Färbung an. Nach dem Erkalten kehrt die ursprüngliche blaugrüne Farbe grösstenteils wieder zurück.

2) Unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle von $CuCl_2,2KCl, 2H_2O$, wenn sie aus einer Lösung auskrystallisieren, sich als sehr schöne und deutliche blaugrüne Tafeln (siehe beiliegende Taf. IX Fig. 1). Werden diese für sich vermittelst einer Heizvorrichtung erhitzt, so tritt die oben erwähnte Färbung unter der Bildung feiner, brauner Nadeln ein, denen bisweilen kleine Chlorkaliumwürfel beigemischt sind und die sich in grünlicher Lösung befinden (s. Taf. IX Fig. 2). Lässt man erkalten, so tauchen an mehreren Stellen die kleinen Doppelsalzkrystalle auf und wachsen schnell nach allen Richtungen, wobei sie die braunen Nadeln samt den Chlorkaliumwürfeln verzehren.

Zunächst handelte es sich darum, die braunen Nadeln zu isolieren. Da das Doppelsalz im zugeschmolzenen Rohr unter Feuchtwerden braune Färbung annahm, so wurde die Anwendung wasserentziehender Mittel zur Reindarstellung der braunen Nadeln[3]) versucht. Beim Einleiten von Salz-

[1]) Van't Hoff und van Deventer, loc. cit. S. 177.

[2]) O. Lehmann, Molekularphysik 1, S. 670.

[3]) Dieselben konnten auch aus der Lösung des Doppelsalzes durch blosse Erwärmung erhalten werden, waren jedoch nicht von der Mutterlage zu befreien, ohne dass dabei die Nadeln grün wurden.

säuregas in eine Lösung des Doppelsalzes entstehen allerdings sehr ähnlich gefärbte braune Nadeln, die auch in der Salzsäurelösung unverändert bleiben, sie konnten jedoch nicht analysenrein gewonnen werden, denn sie zogen an der Luft — offenbar wegen der anhaftenden Salzsäure — begierig Wasser an, wobei wieder Grünfärbung eintrat.

Da überdies die Herren Engel[1]) und Sabatier[2]) durch Einleiten von Salzsäure in Cuprichloridlösung ebenfalls braune, nach Salzsäure riechende und an der Luft grün werdende Nadeln erhalten haben, denen sie die verschiedenen Formeln $CuCl_2, HCl, 3H_2O$ resp. $CuCl_2, 2HCl, 5H_2O$ beilegen, so erschienen bei diesem Verfahren unliebsame Komplikationen möglich.

Als eine viel bessere Methode zur Reindarstellung erwies sich die Anwendung einer ziemlich konzentrierten Essigsäure. Das Doppelsalz löst sich darin beim Erwärmen mit schmutzigbrauner Farbe und beim Erkalten scheiden sich daraus prächtige granatrote Nadeln ab. Man filtriert noch heiss und trocknet die Krystalle im Dampftrichter, schliesslich im Luftbade bei 100°.

Die Analyse des so erhaltenen wasserfreien, aus *Cu*, *K* und *Cl* bestehenden Körpers wurde titrimetrisch ausgeführt, wobei man sich auf die Ermittlung des an *Cu* und *K* gebundenen *Cl* beschränkte. Die abgewogene Menge wurde auf ein bestimmtes Volumen (100 cc) gebracht und davon in 10 ccm der Gesamtchlorgehalt nach Volhards Methode festgestellt. In die übrige Menge wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und durch ein trockenes Filter abfiltriert. Von dem Filtrat wurden 10 ccm auf dem Wasserbad eingetrocknet und nachher der *Cl*-gehalt abermals bestimmt. Derselbe gab das Chlorkalium, die Differenz das Chlorkupfer.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Abgewogene Menge | 0·7184 g | | | |
| Gesamtchlor | = 0·3654 g = 50·7 % | | | |
| Chlor an Kupfer | = 0·2436 g = 33·8 % | Daraus berechnet: | $CuCl_2$ | 0·4634 g |
| Chlor an Kalium | = 0·1218 g = 16·9 % | | $KCl$ | 0·2560 g |
| | | | | 0·7194 g |

Mithin ist die Formel des Körpers

$$CuKCl_3 \text{ oder } CuCl_2, KCl.$$

Wir schlagen vor, diesen Körper Cuprikaliumchlorid zu nennen, dem blauen Doppelsalz $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$ hingegen den Namen Cupribikaliumchlorid zu erteilen.

---

[1]) Engel, Compt. rend. **102**, 619 und **106**, 272.
[2]) Sabatier, Compt. rend. **106**, 1726 und **107**, 40.

Das Cuprikaliumchlorid bildet granatrote bis tiefbraune, seideglänzende Nadeln vom specifischen Gewicht 2·86. Es lösst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit blauer Farbe auf; an der Luft zieht es 2 Moleküle $H_2O$ an, wobei die Nadeln grün werden.

0·5175 g $CuCl_2KCl$ stiegen auf 0·605 g
Berechnet für $CuCl_2KCl, 2H_2O$: 0·607 „

Obgleich hier anscheinend ein Hydrat des neuen Körpers vorliegt, haben wir doch Gründe anzunehmen, dass der Zusammensetzung desselben nicht die obige Formel, sondern die linke Seite folgender Gleichung entspricht:

$$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, 2H_2O = 2CuCl_2KCl, 2H_2O,$$

wonach mithin das Cuprikaliumchlorid durch Wasseranziehung in eine äquimolekulare Mischung zweier Salze gespalten wird. Aus den grünen Nadeln entstehen im Exsiccator schon nach wenigen Stunden wieder die braunen von der Formel $CuCl_2, KCl$. Gleiches geschieht nach längerer Zeit mit einer blossen Mischung der beiden linksstehenden Salze, doch ist sehr feine Pulverisierung und innige Vermischung nötig.

Das Cuprikaliumchlorid scheint ein Glied einer ganzen Reihe von analogen Salzen zu sein. Entsprechende Verbindungen, sämtlich von ähnlicher Färbung, wurden beim Kupferammonium- und Kupferrubidiumchlorid, dann aber auch beim Kupferammoniumbromid gesehen. Die ihm entsprechende Säure ist vielleicht mit dem Körper des Herrn Engel (siehe oben) identisch.

Nachdem die Zusammensetzung der braunen Nadeln ermittelt war, liessen sich dieselben auch einfach durch blosses Zusammenbringen der Bestandteile unter günstigen Umständen erhalten. Am bequemsten ist wohl das Zusammenschmelzen der beiden Chloride, wobei das Salz als rote, krystallinisch erstarrende Masse erhalten wird. Der Chlorverlust ist gering, falls nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Auch aus der Lösung beider Salze lässt sich durch Einengen bei 100° das Cuprikaliumchlorid in kurzen, braunen Nadeln erhalten, wenn nur durch fortwährendes Umrühren die Bildung eines Chlorkaliumüberzuges verhindert wird.

### 3. Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei Zerfall des Cupribikaliumchlorids in Cuprikaliumchlorid und Chlorkalium.

Dilatometrische Bestimmungen der Umwandlungstemperatur.

Der oben erwähnte Farbenwechsel beim Erhitzen und Wiedererkalten des Cupribikaliumchlorids wurde dahin gedeutet, dass es sich hier um eine Umwandlung handle, ausgedrückt durch das Symbol

$$CuCl_2, 2KCl, 2H_2O \rightleftarrows CuCl_2 KCl + KCl + 2H_2O,$$

und dass also eine bestimmte Temperatur die Existenz beider Systeme begrenze. Dieser Vermutung entsprachen folgende Thatsachen:

1) Eine Lösung von Cupribikaliumchlorid giebt, bei Siedehitze eingedampft, Chlorkalium und braune Nadeln, welche bei der Analyse die Formel $CuCl_2, KCl$ zeigten. Unterhalb dieser Temperatur entstehen alsbald die blauen Krystalle von Cupribikaliumchlorid.

2) Dasselbe Resultat erhält man, wenn von Cuprikaliumchlorid + Chlorkalium ausgegangen wird, die ebenfalls dieses verschiedene Verhalten je nach der Temperatur zeigen.

3) Mischt man je ein Äquivalent $CuCl_2 KCl$ und $KCl$ mit 2 Äquivalent $H_2O$, so erstarrt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur zum blauen Doppelsalz, während sie bei 100° unverändert bleibt.

Die nächste Aufgabe bestand nun in der genauen Ermittelung der Umwandlungstemperatur. Die dilatometrische Methode schien hierzu wiederum geeignet, da sich aus den bekannten spezifischen Gewichten eine Volumvermehrung voraussehen liess.

$$\text{Vol. von } CuCl_2 . 2KCl, 2H_2O = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spez. Gew.}} \quad \frac{318 \cdot 6}{2 \cdot 36} = 135$$

$$\text{„ „ } CuCl_2, KCl = \text{„} \quad \frac{208 \cdot 2}{2 \cdot 86} = 72 \cdot 9$$

$$\text{„ „ } KCl = \text{„} \quad \frac{74 \cdot 4}{2} = 37 \cdot 2$$

$$\text{„ „ } H_2O = \text{„} \quad \frac{36}{1} = 36$$

$$146 \cdot 2$$

Sehen wir von den geringen Anomalien bei der Lösung ab, so wird also das Volumen bei der Umsetzung im Verhältnis 135 : 146·2 wachsen.

Die dilatometrische Methode ist bei Anwendung von guten Thermostaten eine verhältnismässig bequeme. Da sich feste Körper für gewöhnlich nur wenig und regelmässig ausdehnen, genügte ein Dilatometer, bestehend aus einer Kapillare mit einem erweiterten Gefässe daran, vollständig, um die Umwandlungstemperatur zu bestimmen. Man füllt zu Beginn das untere Gefäss mit dem fein verriebenen Cupribikaliumchlorid und schmilzt die Kapillare an. Vermittelst einer Luftpumpe und eines Dreiweghahns wird dann aus dem Apparat die ganze Luft ausgepumpt und derselbe mit einer indifferenten Flüssigkeit, am besten Petroleum, gefüllt. Ein sehr feiner Kapillartrichter dient dazu, um das Niveau in der Kapillare auf den gewünschten Stand zu bringen. Erhitzt man darauf den unteren Teil des Apparates im Thermostaten, so nimmt nach 10 bis 15 Minuten das Petroleum einen konstanten Stand ein. Beobachtet man bei

verschiedenen Temperaturen, so ergiebt sich pro Grad ein ganz regelmässiges Steigen des Niveaus in der Kapillare. Sowie aber der Körper im Petroleumbade irgend eine Änderung erleidet, so giebt sich das meistens durch Steigen resp. Fallen des Petroleumfadens zu erkennen. Man erhält die Temperatur, bis wieder ein konstanter Stand eingetreten ist, was unter Umständen 24 Stunden und länger dauert. Hinterher dehnt sich die Flüssigkeit wieder ganz regelmässig aus, da ja bei der Umwandlungstemperatur eine vollständige Verwandlung stattfindet. Da sich in den meisten bisher untersuchten Fällen Wasser abspaltet oder aufgenommen wird, so ist die nunmehrige Ausdehnung pro Grad im allgemeinen von derjenigen vor der Umwandlung um ein Geringes verschieden.

Die Dilatometer wurden mit 20 bis 30 g Substanz beschickt. Es ist gut, wenn dieselbe das untere Gefäss, welches in meinen Versuchen cylinderähnliche Form von ca. 10 cm Höhe und 1 cm Durchmesser hatte, fast bis an diejenige Stelle füllt, an welche hernach die Kapillare vor der Lampe angeschmolzen wird, damit nur die Poren der festgestampften Masse vom Petroleum gefüllt sind und dasselbe sich höchstens 6 bis 10 mm pro Grad ausdehnt, so dass man erstlich die ganze Temperaturskala in demselben Dilatometer beobachten und zweitens eintretende Umwandlungen oder sonstige Störungen leichter kontrollieren kann. Dieselben Gründe machen auch die völlige Abwesenheit der Luft im Apparate wünschenswert.

Ich gehe nun zur Mitteilung der dilatometrischen Beobachtungen über. Die Höhe des Niveaus wurde an einer an der Kapillaren angeklebten Millimeterskala mit blossem Auge abgelesen.

Inhalt des Dilatometers: $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2KCl$.

| Temperatur | Höhe des Niveaus | Ausdehnung pro Grad auf Ganze abgerundet |
|---|---|---|
| 7·5° | 121 | 3 |
| 55° | 238 | 3 |
| 86° | 325 | 3 |
| 89° | 334 | 3 |
| 90° | 339 | 5 |
| 91° | 345 | 6 |
| 91·8° | 355 | 13 |
| 92·8° | 457 | 102 |
| 100° | 482 | 4 |

Zunächst ergiebt sich, dass bis 89° eine regelmässige Ausdehnung stattfindet, die, in der Nähe des Umwandlungspunktes angelangt, successive eine kleine Steigerung erfährt. Dieses Phänomen wird weiter unten besprochen werden. Zwischen 91·8° bis 92·8° findet eine sehr beträchtliche Dilatation statt, welche der vollständigen Umwandlung des Systems

$CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$ in das System $CuCl_2$, $KCl + KCl + 2H_2O$ entspricht. Oberhalb der Temperatur 92·8° tritt wieder eine ganz regelmässige Steigerung ein. Es hat also zwischen 91·8° bis 92·8° die Umwandlung stattgefunden.

Man wird bemerken, dass der Inhalt des Dilatometers nicht allein aus der zu untersuchenden Substanz $CuCl_2$, $2KCl$, $2H_2O$, sondern auch aus dem zu erwartenden Umsetzungsprodukte $CuCl_2$, $KCl$ besteht. Letzteres geschah auf Grund einer von früheren Autoren [1]) gemachten Wahrnehmung, dass die Umsetzung durch die Anwesenheit des Zersetzungsproduktes besser eingeleitet und beschleunigt werde. Der Fall wurde von ihnen der Überschmelzung an die Seite gestellt, wo ebenfalls eine geringe Menge des Erstarrungsprodukts ein schnelles Festwerden der Flüssigkeit hervorruft.

Ein anschauliches Bild des Vorgangs gewinnt man aus der graphischen Darstellung desselben, wobei die Temperaturen als Abscissen und die Niveauhöhen als Ordinaten aufgetragen sind.

Wie oben angegeben und auch aus dieser graphischen Darstellung hervorgeht, wird die Umwandlung durch eine kleine vorangehende Volumvermehrung eingeleitet. Wir sind geneigt, auch hierin eine Analogie mit einer Erscheinung beim Schmelzen einer Substanz zu erblicken, und wollen auf eine von O. Petterson [2]) studierte Eigentümlichkeit des schmelzenden Eises hinweisen. Genannter Forscher mass die Volumina reinen Eises von niedrigen Temperaturen bis 0°. Die Volumkurve verläuft bis kurz vor 0° ganz wie eine gerade Linie. Bei dieser Temperatur angelangt, findet wegen der Kontraktion bei der Verflüssigung ein starkes Sinken des Quecksilbers in der Kapillare statt und theoretisch müsste die Volumkurve daselbst mit scharfem Knick sich nach abwärts kehren. Diesen Knick konnte Pettersson jedoch nicht gut realisieren, und er bemerkt, dass die allergeringsten, durch chemische Reagentien nicht mehr nach-

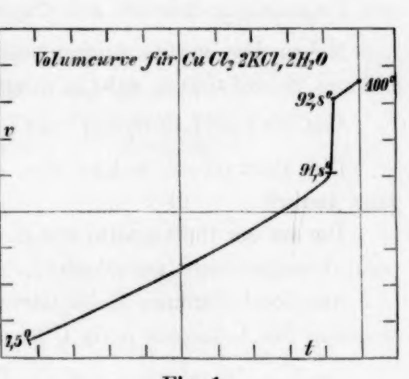


Fig. 1.

[1]) Van't Hoff und van Deventer, diese Zeitschr. 1, 122.

[2]) O. Pettersson, On the properties of water and ice. Aus den Berichten über die „Vega"-Expedition. Stockholm 1883.

weisbaren Verunreinigungen des Wassers schon genügen, um die Volumabnahme früher einzuleiten, also die plötzliche Wendung der Kurve zu hintertreiben. Die Ursache ist bekanntlich keine andere, als die Gefrierpunktserniedrigung durch aufgelöste Salze, welche bewirkt, dass schon früher, je nach dem Grade der Verunreinigung, eine teilweise Schmelzung, mithin Kontraktion erfolgt. Derselbe Fall scheint hier vorzuliegen. Schon früher[1]) ist z. B. nachgewiesen, dass die Astrakanitbildung aus Natrium- und Magnesiumsulfat unter Wasserabspaltung weit unter 21° eintritt, wenn Kochsalz zugegen ist. Die geringen Verunreinigungen des Cupribikaliumchlorids sind demgemäss auch geeignet, kurz vor der Umwandlungstemperatur sehr geringe Zersetzungen zu bewirken, welche in der Rundung der Ausdehnungskurve bei 90° ihren Ausdruck finden. Man ist somit zur Annahme berechtigt, dass bei absolut reinen Materialien auch hier ein scharfer Knick die besagte Temperatur kennzeichnen würde.

### 4. Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei Bildung des Cuprikaliumchlorids aus Cupribikaliumchlorid und Cuprichlorid.

Neben dem vorhin besprochenen Gleichgewicht gelang es, noch ein anderes zu realisieren, welches ausgedrückt wird durch das Symbol

$$CuCl_2, 2\,KCl, 2\,H_2O + CuCl_2, H_2O \leftrightarrows 2\,CuCl_2 KCl + 4\,H_2O.$$

Die Thatsachen, welche dies erkennen liessen, waren den vorigen ganz ähnlich:

Die auf der linken Seite stehenden Körper blieben bei niedriger Temperatur eingedampft unverändert, bei höherer trat nur $CuCl_2, KCl$ auf.

Aus den bekannten Molekularvolumina durfte auch hier auf eine Vermehrung des Volumens beim Übergang gerechnet werden.

$$\text{Vol. von } CuCl_2, 2KCl, 2H_2O = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spez. Gew.}} = \frac{318\cdot 6}{2\cdot 36} = 135$$

$$\text{,, ,, } CuCl_2, 2H_2O = \text{,,} = \frac{170}{2\cdot 47} = 68\cdot 8$$

$$\overline{203\cdot 8}$$

$$\text{,, ,, } 2CuCl_2, KCl = \text{,,} = \frac{208\cdot 2}{2\cdot 86} = 145\cdot 8$$

$$\text{,, ,, } 4H_2O = \text{,,} = \frac{72}{1} = 72$$

$$\overline{217\cdot 8}$$

Es findet also eine Vergrösserung von 203·8 auf 217·8 statt.

Es wurde auch hier ein Dilatometer mit den beiden Salzen beschickt und auch etwas $CuCl_2, KCl$ zur besseren Einleitung des Überganges zu-

[1]) Van't Hoff und van Deventer, diese Zeitschr. 1, 182.

gefügt. Doch möchte ich an dieser Stelle bemerken, dass ich die von früheren Autoren[1]) beobachtete **Beschleunigung** der Reaktion durch das successiv entstehende Umsetzungsprodukt nicht wahrnehmen konnte. Wahrscheinlich liegt der Grund an der Verschiedenheit der Reaktionen, da bei jenen mehr Wasser abgespaltet wird, als in der hier betrachteten. Durch dieses wird aber eine Lösung und somit eine dem Fortschreiten der Reaktion förderlichere Homogenität veranlasst.

Im Zusammenhange damit steht die ebenfalls von jenen Autoren beobachtete Thatsache — die sich auch mir wiederholt aufgedrängt hat — dass die Dilatometer durch häufige Umsetzungen und Rückbildungen immer besser wurden, d. h. dass dann die Umwandlung immer kürzere Zeit erfordert. Die anfänglich mechanische Mischung geht eben durch jene Prozesse schliesslich in eine molekulare über. So stieg beispielsweise ein Dilatometer bei den ersten Versuchen in der Zeit von vier Stunden nur um zwölf Skaleneinheiten unter denselben Umständen, welche nach vier- bis fünfmaligem Gebrauch in anderthalb Stunden eine Steigerung von vierzig Skalenteilen bewirkten.

Inhalt des Dilatometers: $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O + CuCl_2, 2H_2O$.

(Der erste Körper enthielt Spuren von $HCl$).

| Temperatur | Höhe des Niveaus | Ausdehnung pro Grad abgerundet |
|---|---|---|
| 38·4° | 40 | |
| 51·8° | 200 | 12 |
| 53·6° | 227 | 15 |
| 54·6° | 248 | 21 |
| 55·6° | 500 | 252 |
| 56·2° | 509 | 15 |
| 57·6° | 529 | 14 |
| 58·6° | 540 | 11 |
| 62·6° | 603 | 16 |
| 65·6° | 642 | 13 |

Aus dieser Tabelle geht zunächst in ganz markanter Weise wieder die Umwandlung hervor, welche zwischen 54·6° bis 55·6° das System $CuCl_2, 2\,KCl, 2\,H_2O + CuCl_2, 2\,H_2O$ in das System $2\,CuCl_2, KCl + 4\,H_2O$ überführt. Die kleineren Abweichungen der letzten Kolumne erklären sich hinlänglich durch den angewandten Grad der Genauigkeit. Die Ziffer (21) vor der eigentlichen Übergangszahl (252) ist wieder grösser als die sonstigen. Die Erklärung schliesst sich der früheren an. —

[1]) Van't Hoff und van Deventer, diese Zeitschr. 1, 172. 1887. Anmerkung 3.

Die graphische Darstellung des Vorganges liefert wieder ein der früheren Kurve in allen Einzelheiten ähnliches Bild.[1])

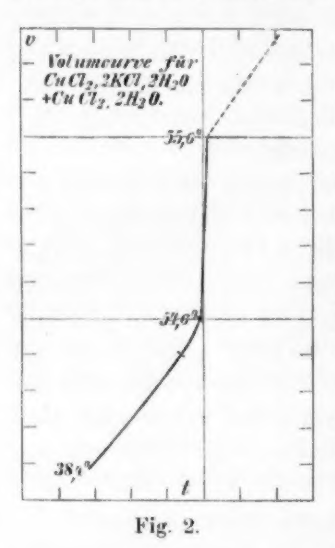



Fig. 2.

Wenn wir das Resultat der beiden Umwandlungen überblicken, so ergiebt sich, dass das gewässerte Cupribikaliumchlorid zwischen 92° bis 93° in drei Bestandteile, Cuprikaliumchlorid, Chlorkalium und Wasser, zerfällt. Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge von Cuprichlorid tritt die Umwandlung schon gegen 55° ein. Dieser bedeutende Temperaturunterschied rührt offenbar einerseits daher, dass das anwesende Cuprichlorid sich mit dem entstehenden Chlorkalium verbindet und dadurch die Umwandlung gewissermassen erleichtert; daneben muss die wasseranziehende Wirkung des Cuprichlorids die Umsetzung, welche ja von Wasserbildung begleitet ist, ebenfalls begünstigen. Dadurch erhält das Phänomen eine gewisse Analogie mit der Erscheinung der Gefrierpunktserniedrigung, wobei die anwesenden Körper ebenfalls die Umwandlungstemperatur herabdrücken.

---

[1]) Ich möchte bemerken, dass einige Gründe mich zur Annahme zwingen, dass bei ganz reinen Materialien die Umwandlungstemperatur 1—2 Grad höher liegt, als hier mitgeteilt ist.

Der Herr Maler A. F. Reicher hat sich in liebenswürdiger Weise der Zeichnung und Kolorierung der beiliegenden Tafel unterzogen, wofür ich dem genannten Künstler auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Amsterdam, Februar 1889.

# Über das Verhalten des Pyrrols und seiner Derivate zum Raoultschen Gesetz.

Von

**Gaetano Magnanini.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

Die ausserordentliche Wichtigkeit, welche die Raoultsche Gefrierpunktserniedrigungsmethode in der letzten Zeit sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht erreicht hat, hat mich bestimmt, ihre Anwendbarkeit auch beim Pyrrol und seinen Abkömmlingen näher zu prüfen, da es bekannt ist, dass die organischen Verbindungen dem Raoultschen Gesetz nicht alle im gleichen Masse gehorchen. Die Untersuchung der Pyrrolderivate in dieser Hinsicht schien mir auch deshalb nicht ohne Interesse, weil diese Substanzen nicht überall so leicht, wie im hiesigen Laboratorium, zu beschaffen sind.

Die Bestimmungen wurden mittelst des äusserst zweckmässigen, in dieser Zeitschrift vor kurzem beschriebenen Beckmannschen Apparates[1]) ausgeführt, mit welchem ich, beim Einhalten der von diesem Forscher angegebenen Massregeln, stets sehr befriedigende Resultate erhalten konnte. Zur Temperaturmessung habe ich mich im Anfang zweier Baudinschen Thermometer bedient, welche in $\frac{1}{50}$-Grade geteilt waren, aber noch halbe Hundertstelgrade abzuschätzen gestatteten; später wurden beide mit Vorteil durch das Beckmannsche Thermometer[2]) ersetzt. Als Lösungsmittel wurden Benzol (Schmelzpunkt 5·49°) und Eisessig (Schmelzpunkt 16·44° bis 16·45°) verwendet, nur beim Jodol, welches in Benzol kaum und in Eisessig nur wenig löslich ist, wurden die Bestimmungen auch in Lösungen von Äthylenbromid (Schmelzpunkt 8·35°) ausgeführt. Zur Berechnung der Molekulargewichte nach Raoult wurden als molekulare Erniedrigungen der Benzol-, Eisessig- und Äthylenbromidlösungen die Werte 49, 39 und 117·9 angenommen, welche durch die Dichte des betreffenden

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 638. 1888.

[2]) Ibid.

Lösungsmittels dividiert, später auch den Berechnungen nach Arrhenius zu Grunde gelegt wurden.

Als wichtiges Ergebnis meiner Untersuchung ist vor allem das Verhalten des Pyrrols in Benzollösung anzuführen; man erhält nämlich auch bei weitgehender Verdünnung (0·366 %) Erniedrigungskoeffizienten, welche einem zu grossen Molekulargewicht entsprechen. Diese Anomalie ist deshalb beachtenswert, weil ein gleiches Verhalten beim Phenol von Beckmann[1]) und später von Paternò[2]) beobachtet wurde und weil nach den Untersuchungen von G. Ciamician das Pyrrol auch durch seinen chemischen Charakter in vieler Hinsicht dem Phenol vergleichbar ist. In essigsaurer Lösung giebt das Pyrrol wie das Phenol normale Werte. Es ist ferner hervorzuheben, dass alle bisher untersuchten Pyrrolderivate, innerhalb der üblichen Grenzen, dem Raoultschen Gesetze gehorchen und besonders auch das *N*-Methyl- und *N*-Äthylpyrrol, und das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol, welche dem Phenetol und dem Kresol an die Seite zu stellen sind. Letztere Verbindungen geben nun in Benzollösung ebenfalls normale Molekulargewichte und beim *N*-Äthylpyrrol beobachtet man sogar, wie beim Phenetol, dass die verdünnteren Lösungen (bis zu 6 %) zu Molekulargewichten führen, die um einige Einheiten kleiner sind, als die von der Formel geforderten.

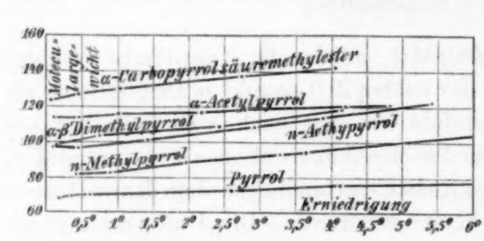



Fig. 1. Eisessiglösungen.

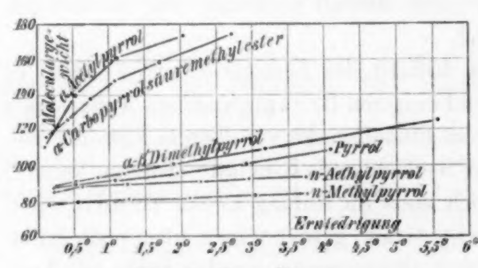



Fig. 2. Benzollösungen.

Die aus den Depressionen abgeleiteten Molekulargewichte nehmen bei allen von mir untersuchten Verbindungen mit der Konzentration der Lösung zu. Das Ansteigen der Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration macht sich besonders bei dem $\alpha$-Acetylpyrrol und beim Methylester der $\alpha$-Carbopyrrolsäure in Benzollösung bemerkbar, wie dies namentlich aus den beigegebenen Kurventafeln hervorgeht, worin ich, dem Beispiele Beckmanns folgend, die beobachteten Depressionen als Ab-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 728 und 731. 1888.
[2]) Berl. Ber. 21, 3178.

scissen und die Molekulargewichte als Ordinaten eingetragen habe (siehe Fig. 1 und Fig. 2). Mit der $\alpha$-Carbopyrrolsäure, die in Benzol zu wenig löslich ist, um mit diesem Lösungsmittel arbeiten zu können, habe ich in essigsaurer Lösung sehr schwankende Werte erhalten, weil in diesem Falle trotz der verwendeten Sorgfalt die Überkühlung der Lösungen nicht vermieden werden konnte.

Das Jodol (Tetrajodpyrrol) ist in Eisessig sehr wenig löslich; in Äthylenbromid, worin die Löslichkeit eine etwas bessere ist, steigen die Molekulargewichte sehr rasch mit zunehmender Depression, so dass in zweiprozentiger Lösung das Molekulargewicht fast um die Hälfte des theoretischen Wertes zu hoch ausfällt.

Bevor ich die von mir erhaltenen Zahlen mitteile, will ich noch bemerken, dass ich, nach dem Vorgange Beckmanns, auch die Molekulargewichte nach Arrhenius berechnet habe. Dieselben sind in der vierten Kolumne der folgenden Tabellen eingetragen. Auch bei den Pyrrolderivaten zeigt sich bei der Berechnung nach Arrhenius, dass das Ansteigen des Molekulargewichts mit zunehmender Konzentration verringert wird, und in einigen Fällen findet sogar ein Abfallen der Kurven statt. Ich habe indessen, um die Zeichnung nicht zu sehr zu verwickeln, die Kurven nach Arrhenius in den Tafeln nicht eingetragen.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Molekulargew. nach Arrhenius |
|---|---|---|---|
| **1. Pyrrol, $C_4H_5N = 67$. Siedepunkt 129·5°—130° (korr.) bei 761·6 mm** | | | |
| a) Benzollösungen. | | | |
| 0·3660 | 0·20° | 89 | 89 |
| 0·7070 | 0·385° | 89 | 89 |
| 1·0400 | 0·56° | 91 | 89 |
| 1·1069 | 0·59° | 91 | 91 |
| 1·2858 | 0·695° | 91 | 89 |
| 1·7555 | 0·94° | 91 | 89 |
| 2·0525 | 1·09° | 92 | 90 |
| 3·8134 | 1·94° | 96 | 93 |
| 3·8944 | 1·98° | 96 | 93 |
| 6·0237 | 2·92° | 101 | 95 |
| 9·2785 | 4·19° | 109 | 101 |
| b) Eisessig. | | | |
| 0·3679 | 0·22° | 65 | 64 |
| 0·5847 | 0·34° | 67 | 66 |
| 1·1205 | 0·64° | 68 | 67 |
| 4·7770 | 2·61° | 71 | 67 |
| 7·9362 | 4·13° | 74 | 69 |
| 14·1979 | 6·90° | 80 | 69 |
| 18·8094 | 8·79° | 83 | 69 |
| 36·2285 | 14·84–14·74[1] | 95 | 69 |
| **2. N-Methylpyrrol $C_5H_7N = 81$. Siedepunkt 114°—115° bei 762·5 mm** | | | |
| a) Benzol. | | | |
| 0·2442 | 0·15° | 79 | 79 |
| 0·8738 | 0·53° | 80 | 80 |
| 2·1140 | 1·26° | 81 | 80 |
| 3·6053 | 2·13° | 82 | 80 |
| 5·2476 | 3·05° | 84 | 80 |
| 6·5463 | 3·77° | 85 | 80 |
| b) Eisessig. | | | |
| 0·8321 | 0·40° | 81 | 80 |
| 1·8739 | 0·87° | 83 | 81 |
| 4·5246 | 1·97° | 89 | 85 |
| 8·0143 | 3·33° | 93 | 85 |
| 8·8132 | 3·61° | 95 | 86 |
| 19·0006 | 6·82° | 108 | 88 |
| 21·6586 | 7·55° | 111 | 88 |

[1]) Die Lösung war zu konzentriert, um eine genaue Messung zu gestatten.

3) *N*-Äthylpyrrol, $C_6H_9N = 95$.
Siedepunkt 129°—130° (korr.) bei 762 mm

a) Benzol.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·3590 | 0·20° | 87 | 88 |
| 1·1758 | 0·64° | 90 | 89 |
| 1·2405 | 0·67° | 90 | 89 |
| 2·3657 | 1·28° | 90 | 88 |
| 4·3100 | 2·28° | 92 | 88 |
| 5·6459 | 2·96° | 93 | 88 |
| 6·4597 | 3·38° | 93 | 88 |
| 7·1476 | 3·72° | 94 | 88 |

b) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·2477 | 0·10° | 96 | 96 |
| 1·1182 | 0·45° | 96 | 96 |
| 3·6458 | 1·40° | 101 | 97 |
| 8·1977 | 2·93° | 109 | 99 |
| 11·3980 | 3·88° | 114 | 100 |
| 16·9764 | 5·37° | 123 | 103 |
| 22·9987 | 6·79° | 132 | 108 |

4) *αβ'*-Dimethylpyrrol, $C_6H_9N = 95$.
Siedepunkt 165·7° (korr.) bei 765 mm

a) Benzol.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·4692 | 0·255° | 90 | 89 |
| 1·0361 | 0·55° | 92 | 91 |
| 1·6840 | 0·875° | 94 | 92 |
| 2·3823 | 1·21° | 96 | 94 |
| 3·9615 | 1·915° | 101 | 97 |
| 7·1960 | 3·215° | 109 | 102 |
| 14·4077 | 5·56° | 127 | 111 |

b) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·3662 | 0·145° | 98 | 97 |
| 2·0046 | 0·75° | 104 | 101 |
| 6·7770 | 2·38° | 111 | 103 |
| 12·6901 | 4·15° | 119 | 104 |

5) *α*-Acetylpyrrol, $C_6H_7NO = 109$.
Schmelzpunkt 90·5° (korr.)

a) Benzol.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·2282 | 0·10° | 111 | 111 |
| 1·4652 | 0·51° | 140 | 139 |
| 3·8508 | 1·165° | 161 | 157 |
| 7·3677 | 2·04° | 176 | 166 |

b) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·3317 | 0·115° | 112 | 111 |
| 1·3510 | 0·47° | 112 | 111 |
| 2·9754 | 1·00° | 116 | 112 |
| 6·6934 | 2·215° | 117 | 111 |
| 8·4678 | 2·79° | 118 | 110 |
| 13·0212 | 4·20° | 120 | 107 |
| 15·0550 | 4·84° | 121 | 106 |

6) *α*-Carbopyrrolsäure, $C_5H_5NO_2 = 111$.

a) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·3811 | 0·15° | 99 | |
| 0·6045 | 0·22° | 107 | |
| 0·6540 | 0·275° | 92 | |
| 1·6303 | 0·60° | 105 | |
| 1·6811 | 0·635° | 104 | |
| 2·5773 | 0·95° | 105 | |
| 2·6174 | 0·985° | 103 | |
| 2·7025 | 1·04° | 101 | |
| 3·2588 | 1·19° | 107 | |
| 3·6188 | 1·375° | 102 | |

7) *α*-Carbopyrrolsäuremethylester,
$C_6H_7NO_2 = 125$.
Schmelzpunkt 73·2° (korr.)

a) Benzol.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·2850 | 0·12° | 116 | 115 |
| 1·0408 | 0·403° | 126 | 124 |
| 2·0857 | 0·735° | 139 | 136 |
| 3·4777 | 1·145° | 148 | 144 |
| 5·6238 | 1·725° | 159 | 153 |
| 9·8585 | 2·735° | 176 | 164 |

b) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·3668 | 0·115° | 124 | 124 |
| 1·5233 | 0·465° | 127 | 126 |
| 3·3792 | 1·01° | 130 | 127 |
| 9·7474 | 2·77° | 137 | 126 |
| 14·9042 | 4·07° | 142 | 125 |

8) Tetrajodpyrrol (Jodol)
$C_4J_4NH = 571$

a) Eisessig.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·4024 | 0·03° | 523 | — |

b) Äthylenbromid.

| Proz. Gehalt | Erniedrig. | Molekulargew. nach Raoult | Arrhenius |
|---|---|---|---|
| 0·0694 | 0·015° | 545 | 541 |
| 0·2550 | 0·05° | 600 | 599 |
| 0·3269 | 0·06° | 643 | 640 |
| 1·0111 | 0·17° | 701 | 696 |
| 1·8000 | 0·30° | 707 | 699 |
| 1·9225 | 0·315° | 719 | 714 |
| 2·3079 | 0·385° | 707 | 696 |
| 2·3715 | 0·39° | 713 | 706 |

Padua, Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

# Über das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Jodoform in Benzol und Eisessig.[1])

Von

**Nik. von Klobukow.**

Nachstehende Untersuchungen wurden unter peinlicher Einhaltung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln nach einer Methode ausgeführt, welche mit der von E. Beckmann[2]) vorgeschlagenen prinzipiell übereinstimmt und über welche ich demnächst in dieser Zeitschrift berichten werde.

Das zur Untersuchung verwendete Kahlbaumsche Jodoform zeigte den Schmelzpunkt bei 118·7°; die fein pulverisierten Proben wurden vor dem Versuch jedesmal 48 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet.

I. Jodoform $CHJ_3 = 394$ in Benzol.

Der Gefrierpunkt des verwendeten Benzols lag bei 5·5°.

Folgende Resultate wurden erhalten:

| | $G$ Prozent-Gehalt | $E$ Erniedrigung | $\frac{G}{E}$ | $T$ Molekular-erniedrigung $= 394 \times \frac{E}{G}$ | $M$ Molekular-gewicht $= 49 \times \frac{G}{E}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·2179 | 0·034 | 6·41 | 61·47 | 314·09 |
| 2 | 0·9171 | 0·129 | 7·11 | 55·42 | 348·39 |
| 3 | 1·3895 | 0·187 | 7·43 | 53·03 | 364·07 |
| 4 | 2·7776 | 0·364 | 7·63 | 51·63 | 373·87 |
| 5 | 5·7063 | 0·717 | 7·96 | 49·49 | 390·04 |
| 6 | 7·2223 | 0·906 | 7·98 | 49·37 | 391·02 |

[1]) Aus einer unmittelbar nach Abschluss dieser Arbeit erschienenen Abhandlung von E. Paternò (Berl. Ber. 22, 465) erfuhr ich, dass dieser Forscher die Frage über die vom Jodoform in Benzollösungen hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung in derselben Absicht wie ich einem genauen Studium unterwarf. Dessen ungeachtet erlaube ich mir, nachstehend die von mir erhaltenen Resultate der Öffentlichkeit zu übergeben, da es sich bei dem zu behandelndem Gegenstande ja nicht um Prioritätsfragen handelt, sondern in erster Linie es darauf ankommt, durch Beisteuerung eines möglichst zahlreichen und genauen experimentellen Materials unsere Kenntnisse über die wichtigen Gefrierpunktserniedrigungsgesetze zu erweitern.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 638 ff.

Die Zahlen zeigen, dass das kryoskopische Verhalten des Jodoforms in Benzol ein durchaus normales ist und dass also auch für diesen Körper die Raoultsche Molekularerniedrigungskonstante $T = 49$ für Benzol anzunehmen ist.

Die von Paternò[1]) erhaltenen Werte zeigen bedeutende Abweichungen von dieser Grösse und ausserdem kleine Unregelmässigkeiten; es mag dahingestellt bleiben, ob der Grund hierfür in Versuchsfehlern oder in der Unreinheit der angewandten Substanzen zu suchen ist.

Die ursprünglich gelbe Lösung von Jodoform in Benzol färbt sich beim Stehen rasch braun, dann rotbraun und wird dabei teilweise unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt. Solche Lösungen zeigten bei längerem Stehen ein Sinken des Gefrierpunktes. Bei der zuletzt untersuchten Lösung (mit 7·2223 °/₀ Jodoform) sank z. B. der Gefrierpunkt

nach 5 Stunden um 0·008°
„ 20 „ „ 0·026°
„ 96 „ „ 0·109°

Das „normale“ Sinken des Gefrierpunktes der Benzollösungen im Apparat beträgt pro 24 Stunden ca. 0·003°.

Jedenfalls ist die vorsichgehende Zersetzung keine tiefgreifende und konnte die Resultate der rasch nacheinander ausgeführten Versuche nicht in nennenswerter Weise beeinflussen.

## II. Jodoform $CHJ_3 = 394$ in Eisessig.

Der Gefrierpunkt des verwendeten Eisessig lag bei 16·1°.
Folgende Zahlen wurden erhalten:

| | $G$ Prozent-Gehalt | $E$ Erniedrigung | $\frac{G}{E}$ | $T$ Molekularerniedrigung $= 394 \times \frac{E}{G}$ | $M$ Molekulargewicht $= 49 \times \frac{G}{E}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·1587 | 0·017 | 9·34 | 42·18 | 364·26 |
| 2 | 0·4721 | 0·047 | 10·05 | 39·20 | 391·95 |
| 3 | 0·9209 | 0·088 | 10·46 | 37·66 | 407·94 |
| 4 | 1·1790 | 0·111 | 10·62 | 37·09 | 414·18 |

Die Zahlen sprechen für ein vollkommen normales kryoskopisches Verhalten der Lösungen von Jodoform in Eisessig; auch in diesem Fall ist die Raoultsche Molekularerniedrigungskonstante $T = 39$ für Eisessig anzunehmen.

[1]) l. c. 466.

Die Löslichkeit des Jodoforms in Eisessig wurde vorher genau bestimmt und erwies sich als vollkommen ausreichend, um eine Molekulargewichtsbestimmung sicher vornehmen zu können.

100 Gewichtsteile Eisessig lösen:

| | |
|---|---|
| bei 15·0° | 1·307 Gewichtsteile Jodoform |
| „ 30·0° | 2·109 „ „ |

Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lösungen von Jodoform in Eisessig halten sich ziemlich lange unverändert, dann werden sie durch teilweise Zersetzung braun; das kryoskopische Verhalten der zuletzt untersuchten Lösung (mit 1·1790% Jodoform) zeigte nach 26 Stunden keine bedeutende Änderung: der Gefrierpunkt sank um 0·032°. Das „normale" Sinken des Gefrierpunktes von Eisessiglösungen im Apparat beträgt pro 24 Stunden ca. 0·010°.

Die bei 40° bis 50° hergestellten Lösungen von Jodoform in Eisessig färben sich sofort braun und werden unter Jodabscheidung zersetzt. —

Die Nichtexistenz der von Raoult[1]) angeführten Anomalie des Jodoforms dürfte hiermit mit Sicherheit nachgewiesen sein.

[1]) Ann. de ch. et de ph. (6) 8, 327.

München, den 15. März 1889.

# Über Tropfelektroden.

Von

**W. Ostwald.**[1])

Unter dem Titel: „Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elementes" haben F. Exner und J. Tuma im Juliheft der Sitzungsberichte der Wiener Akademie eine Abhandlung veröffentlicht, welche einen doppelten Zweck verfolgt: Sie soll in ihrem ersten Abschnitte die Unzulässigkeit einer von mir[2]) angegebenen Methode zur Bestimmung der einzelnen Potentialdifferenzen in galvanischen Elementen beweisen; im zweiten Abschnitte wird eine andere Methode für denselben Zweck beschrieben, welche die meinige zu ersetzen bestimmt ist, und welche zu wesentlich anderen Ergebnissen führt, als ich sie erhalten habe.

Bei der Bedeutung, welche dem Problem innewohnt, sei es mir gestattet, die von Herrn Exner und Tuma eröffnete Diskussion meinerseits aufzunehmen, da die von Seiten meiner Herren Opponenten vorgebrachten Überlegungen und Versuche mich nicht nur nicht von der Unrichtigkeit meiner Methode überzeugt haben, sondern auch ernstlichen Bedenken unterworfen scheinen.

Die Grundlage meiner Methode beruht auf der durch G. Lippmann und H. v. Helmholtz gewonnenen genaueren Kenntnis der an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyten stattfindenden Vorgänge und Anordnungen. Lippmann hat gezeigt, dass die an dieser Grenzfläche herrschende Oberflächenspannung eine stetige Funktion der dort befindlichen Potentialdifferenz ist und v. Helmholtz findet die Gleichung

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon,$$

wo $T$ die Oberflächenspannung, $P$ die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit und $\varepsilon$ die Flächendichte der im Metall angehäuften Elektrizität ist. Aus der Gleichung geht hervor, dass für einen Grenzwert

---

[1]) Diese im November 1888 geschriebene Abhandlung ist aus äusseren Gründen erst jetzt zum Abdruck gelangt.

[2]) Diese Zeitschr. 1, 583. 1887.

von $T$ die Dichtigkeit $\varepsilon = 0$ sein müsse. Hat daher die Oberflächenspannung einen maximalen Wert, so muss die Grenzfläche frei von jeder elektrischen Schicht sein, d. h. Metall und Elektrolyt haben dasselbe Potential.

Dieser Wert ist bekanntlich für Quecksilber in Schwefelsäure von verschiedenen Forschern bestimmt und übereinstimmend zu rund $0 \cdot 9\,V$ gefunden worden. Und zwar hat er sich sowohl bei unmittelbarem Aufsuchen der erforderlichen Potentialdifferenz im Kapillarelektrometer, wie auch nach der von Pellat angewandten Methode der Dehnung der Doppelschichten übereinstimmend ergeben.

Diese Zahl und die analogen durch Beobachtung der maximalen Oberflächenspannung sind bisher die einzigen einzelnen Potentialdifferenzen, von denen wir unmittelbare Kenntnis haben. Alle anderen bisher bekannten Methoden sind experimentellen oder theoretischen Zweifeln ausgesetzt und können ihre Berechtigung nur an der Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den oben erwähnten erweisen.

Hier liegt denn auch der Schwerpunkt der ganzen Frage. Geben Exner und Tuma die Richtigkeit des v. Helmholtzschen Satzes zu, so ist damit die Frage, welche von beiden Methoden, die meine, welche mit v. Helmholtz übereinstimmende Zahlen liefert, oder die ihrige, deren Ergebnisse um $0 \cdot 9\,V$ abweichen, richtig ist, ohne weiteres entschieden. Geben sie sie aber nicht zu, dann liegt ihnen ob, den von v. Helmholtz begangenen Fehler nachzuweisen.

Die von Exner und Tuma gebrauchte Wendung, dass durch nichts die Umkehrbarkeit des v. Helmholtzschen Satzes bewiesen sei, steht im Widerspruch mit der ausdrücklichen Formulierung Lippmanns, dass Oberflächenspannung und Potentialdifferenz stetige Funktionen von einander seien. Die oben angeführte Gleichung besagt, dass $\frac{\partial T}{\partial P}$ und $\varepsilon$ gleichzeitig Null sein müssen, d. h. dass Spannungsmaximum und Flächendichte Null zu einander gehören. Sie schliesst sowohl aus, dass zum Spannungsmaximum eine von Null verschiedene Flächendichte, wie bei dem bekannten Verlauf der Funktion, dass zur Flächendichte Null ein anderer als der Maximalwert der Oberflächenspannung gehöre. Denn Minimalwerte der Oberflächenspannung, die formal noch in Frage kommen, giebt es im ganzen Gebiete der hier möglichen Gleichgewichtszustände nicht.

Damit wäre die Frage prinzipiell erledigt. Denn da Exner und Tuma den Helmholtzschen Satz nicht bezweifeln, sondern nur seine

„Umkehrbarkeit“, so ist, wenn letztere erwiesen ist, der Widerspruch zwischen dem von ihnen anerkannten Satze und den Ergebnissen ihrer Methode evident. Aber selbst aus der Form, in welcher sie den Satz anerkennen, lässt sich der gleiche, für ihre Methode verhängnisvolle Schluss ziehen. Sie geben zu, dass das Quecksilber dann den höchsten Wert der Oberflächenspannung hat, wenn die Potentialdifferenz Null ist. Das tritt aber bekanntlich im Kapillarelektrometer ein, wenn man zwischen das untere und das obere Quecksilber eine elektromotorische Kraft von $0 \cdot 9 V$ schaltet. Die Änderung der vorhandenen Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Schwefelsäure betrifft bei dem ausserordentlichen Grössenunterschied der beiden Oberflächen so gut wie vollständig den oberen Meniskus; derselbe nimmt den höchsten Wert der Oberflächenspannung an und hat, was Exner und Tuma zugeben, alsdann die Potentialdifferenz Null. Dadurch werden sie aber unausweichlich zu dem Schlusse gezwungen, dass der natürliche Potentialunterschied zwischen Schwefelsäure und Quecksilber, wie er an der unteren Fläche bestand und bestehen bleibt, eben den Wert $0 \cdot 9 V$ hat.

Gegen diesen Schluss fällt die Annahme, welche Exner und Tuma machen, dass das Quecksilber sich in Berührung mit der Säure „oxydiert“, und ebenso ihre Behauptung, dass die Potentialdifferenz von reinem Quecksilber „offenbar“ grösser ist, als von oxydiertem, nicht ins Gewicht; denn beide sind ohne jeden Beweis hingestellt.

Ich komme hiermit zu der Erörterung der Ursachen, welche Exner und Tuma zu ihren, wie ich erwiesen zu haben glaube, irrtümlichen und mit den Resultaten von Lippmann und v. Helmholtz im Widerspruch stehenden Anschauungen geführt haben. Es ist zunächst die erwähnte Annahme einer Oxydation des Quecksilbers an der Berührungsstelle mit einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure. Bei der grossen Rolle, welche dieser Hypothese in den Erklärungen zugewiesen wird, welche Exner und Tuma von den thatsächlichen Verhältnissen geben, wäre zu erwarten gewesen, dass sie für dieses Fundament irgend eine Begründung gegeben hätten; eine solche ist aber in ihrer Abhandlung auch nicht angedeutet. Ich habe deshalb selbst einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Ein Tropftrichter von 40 cm Höhe mit feiner Ausflussspitze, aus welcher das Quecksilber in Form einer Staubwolke austrat, wodurch die Gelegenheit zu einer Oxydation nach Möglichkeit vergrössert wurde, entlud sich in verdünnter Schwefelsäure. War dieselbe lufthaltig, so konnte man nach einstündiger Bethätigung mit Schwefelwasserstoff eben eine Spur Quecksilber in der Schwefelsäure erkennen. Die Menge betrug in

100 ccm nach Schätzung aus der bräunlichen Färbung, die mit einer aus bekannten Quecksilbermengen erzeugten verglichen wurde, etwa 0·1 mg. Wurde aber die verdünnte Schwefelsäure vorher einige Minuten lang ausgekocht, so konnte auch nach dreistündiger Bethätigung der Tropfelektrode keine Spur von Quecksilber entdeckt werden, obwol noch 0·05 mg des Metalls mit Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeit zu erkennen sind. Man darf auch nicht den Einwand machen, dass Merkurosulfat, das sich gebildet haben könnte, unlöslich ist. Denn erstens ist das unten angesammelte Quecksilber spiegelblank und zeigt keine Spur eines fremden Überzuges und zweitens giebt Merkurosulfat mit verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit, die sich nach dem Filtrieren durch Schwefelwasserstoff augenblicklich schwärzt.

Es macht auch keinen Unterschied, ob beide Quecksilbermassen, die ausfliessende und die ausgeflossene, metallisch verbunden sind, oder nicht. Im zweiten Falle geht durch die Schliessung ein Strom, welcher bei meinem Apparat nach galvanometrischer Messung die Stärke von etwa 0·0001 *A* besitzt. Da 1 Ampere in einer Sekunde rund 2 mg Quecksilber transportiert, so müssten bei dem angegebenen dreistündigen Versuche wenigstens 0·2 mg Quecksilber in Lösung gegangen sein, wenn der Strom einen elektrolytischen Ursprung hätte. Nun kann man aber noch 0·05 mg mit Sicherheit nachweisen; das ist viermal weniger, als in der Flüssigkeit hätte enthalten sein müssen.

Damit fällt die „chemische“ Theorie der Lippmannschen Ströme, welche Exner und Tuma zur Basis ihrer Erklärungsversuche machen, und somit auch diese selbst in nichts zusammen.

Über die verbesserte Methode der Verfasser, Potentialdifferenzen zu messen, ist nach dem Gesagten wenig hinzuzufügen. Da sie Resultate giebt, welche in den Fällen, wo die Bestimmung der Potentialdifferenz auf anderem Wege möglich ist, von den so erhaltenen Werten weit abweichen, so kann sie eben nicht richtig sein. Sieht man zu, auf welchen Grundlagen die „neue“ Methode beruht, so ist man nicht wenig erstaunt, Herrn Exner, der sich längere Zeit hindurch die Bekämpfung der Kontakttheorie zu seiner wissenschaftlichen Hauptaufgabe gemacht hat, völlig auf den Boden der von ihm bekämpften Anschauung vorzufinden. Denn um nachzuweisen, dass es zwischen Platin mit Wasser, Schwefelsäure und Kupfervitriol keine Potentialdifferenz giebt, wird (S. 925) einfach ein Luftkondensator aus diesen Substanzen hergestellt, und die Potentialdifferenz zwischen dessen Platten gleich der gesuchten Potentialdifferenz gesetzt. Es ist völlig der Standpunkt, auf welchem die Versuche von R. Kohlrausch (dem Älteren), Hankel u. A. stehen, und dieselbe Nichtberücksichtigung der Potential-

differenzen zwischen den fraglichen Stoffen und der atmosphärischen Luft. Auch die später (S. 987 u. ff.) beschriebene Methode unterscheidet sich nur in der experimentellen Anordnung, nicht im Prinzip von der alten Kondensatormethode. Ein Eingehen auf die Ergebnisse ist so lange überflüssig, bis diejenigen, welche sie anwenden, das Nichtvorhandensein einer Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Luft nicht nur behauptet, sondern auch bewiesen haben.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium. November 1888.

---

# Die Molekulargewichte der Metalle.

Von

**W. Ramsay.**

Vorläufige Notiz.

Die Molekulargewichte mehrerer Metalle sind von mir zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden, indem ich Raoults Dampfdruckmethode zu ihrer Bestimmung angewendet habe. Die Beziehung zwischen den Molekulargewichten der Flüssigkeit, worin die betreffende Substanz gelöst ist, des gelösten Körpers und dem Dampfdruck der Lösung ist einfach und wird durch die Formel

$$MW = \frac{M'W' \times P \times p}{100 \times d}$$

ermittelt, wo $MW$ das gesuchte Molekulargewicht, $M'W'$ dasjenige der Flüsssigkeit, $P/100$ die Gewichtsprozente des gelösten Körpers, $p$ den Dampfdruck der Lösung und $d$ die Depression im Dampfdruck der Flüssigkeit durch die Gegenwart der gelösten Substanz bedeutet. Es ist zu bemerken, dass die Beziehung von der Temperatur unabhängig ist.

Die untersuchten Metalle wurden in Quecksilber aufgelöst. In den meisten Fällen war die Temperatur diejenige von siedendem Quecksilber, doch für einige habe ich auch Beobachtungen bei 260° und bei 270° gemacht. Der Apparat, wovon eine Beschreibung in einer ausführlichen Abhandlung erscheinen wird, ist von sehr einfacher Konstruktion, und lässt sich in allen Fällen anwenden, wo Substanzen, deren Molekulargewicht gesucht wird, in irgend einer reinen Flüssigkeit ohne Zersetzung löslich sind; für diesen Zweck ist eine Kenntnis der Dampfdrucke der Flüssigkeit unnötig. Er lässt sich viel leichter anwenden, als die andere Raoultsche Methode mittelst Schmelzpunktsverminderung.

Folgende Resultate wurden erhalten:

| Element | Atomgewicht | Molekulargewicht gefunden | Molekulargewicht berechnet | Molekular-Formel |
|---|---|---|---|---|
| Lithium | 7·02 | 7·03 | 7·02 | $Li_1$ |
| Natrium | 23·05 | 12·1 | 11·52? | $Na_{1/2}$? |

| Element | Atomgewicht | Molekulargewicht gefunden | berechnet | Molekular-Formel |
|---|---|---|---|---|
| Kalium | 39·14 | 28·57 | {39·14? 18·57? | $K_1$ oder $K^1/_2$? |
| Silber | 107·93 | 109·2 | 107·93 | $Ag_1$ |
| Gold | 196·6 | 203·6 | 196·6 | $Au_1$ |
| Baryum | 137·2 | 74·6 | 68·6 | $Ba^1/_2$? |
| Magnesium | 24·37 | 20·87 | {24·37? 12·18? | $Mg_1$ |
| Zink | 65·37 | 60·85 | 65·37 | $Zn_1$ |
| Cadmium | 112·0 | 102·9 | 112·0 | $Cd_1$ |
| Gallium | 69·0 | 68·1 | 69·0 | $Ga_1$ |
| Thallium | 204·0 | 181·0 | 204·0 | $Tl_1$? |
| Zinn | 117·6 | 115·6 | 117·6 | $Sn_1$ |
| Blei | 206·9 | 196·5 | 206·9 | $Pb_1$ |
| Antimon | 119·9 | 134·6 | 119·9 | $Sb_1$ |
| Wismut | 208·0 | 209·2 | 208·0 | $Bi_1$ |

Diese Zahlen sind einige der gefundenen Resultate. Doch dürfen sie nicht ohne Bedenken angenommen werden, denn obgleich in manchen Fällen das Molekulargewicht des Metalls dadurch als bestimmt angenommen werden darf, dass bei grossen Differenzen in dem Prozentgehalt des Quecksilbers an Metall keine erhebliche Differenz in dem gefundenen Molekulargewicht zu bemerken war, sind in einigen Fällen indessen weitere Versuche unbedingt notwendig.

Zum Beispiel erwies sich das Molekulargewicht des Zinks bei einem Gehalt von 1·934 Atomen Zink pro 100 Atome Quecksilber gleich 60·84; bei 3·158 Atomen pro 100 *Hg* gleich 63·34. Augenscheinlich ist also die Molekularformel von Zink $Zn_1$. Mit Antimon aber wurden folgende Resultate erhalten:

| Atome *Sb* pro 100 Atome *Hg* | Molekulargewicht gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| 1·86 | 134·2 | 120·3 |
| 2·58 | 155·4 | 120·3—240·6 |
| 3·84 | 193·4 | 120·3—240·6 |
| 6·22 | 294·6 | 240·6—481·2? |

Hier lässt sich eine Association von Atomen vermuten.

Es mag wohl auffallend erscheinen, dass die Molekulargewichte von *Na*, *K* und *Ba* als die Hälfte der Atomgewichte angegeben sind. Aus der benutzten Formel ist leicht zu ersehen, dass dieser Schluss auf der Annahme beruht, dass die Molekularformel von Quecksilber *Hg* sei. Die Arbeit Kundts und Warburgs über die spezifische Wärme des Queck-

silberdampfs giebt wichtige Gründe für eine solche Annahme. Doch halte ich es für ratsamer, solche Zahlen gegenwärtig bloss als eine „façon de parler“ zu benutzen. Es bedarf einer viel eingehenderen Untersuchung, ehe man eine so revolutionäre Auffassung der Zahlen für möglich halten darf. Die gegebenen Zahlen sind indessen als richtig innerhalb 1 % bis 5 % anzunehmen, denn die Versuche sind mehrfach wiederholt worden.

Ich bin gegenwärtig mit der Ergänzung dieser Resultate sowohl mittelst der Dampfdruckmethode, wie auch mittelst der Schmelzpunktsmethode beschäftigt.

London, den 22. März 1889.

---

# Referate.

**79. Die Einheit der Atomgewichte** von B. Brauner (Ch. N. 58, 307. 1888). Angesichts der neuerdings wiederum so verschieden gefundenen Atomgewichte des Sauerstoffs im Verhältnis zum Wasserstoff, über die er eine Zusammenstellung giebt, schlägt der Verfasser vor, Sauerstoff ein- für allemal = 16·000 zu setzen, und die Verschiedenheiten beim Wasserstoff zu lassen. Der Referent kann diesem Vorschlage, zu dem er gleichfalls schon früher gelangt ist (2, 765), nur beistimmen. Es vollzieht sich bei der Einheit der Atomgewichte genau derselbe Vorgang, wie bei der Längen- und der elektrischen Widerstandseinheit. Ebenso, wie gegenwärtig das Meter die Länge des Pariser Platinstabes ist, welcher annähernd 0·0000001 des Erdquadranten darstellt, und wie das Ohm der Widerstand von 1·06 m Quecksilber bei 0° und 1 mm² Querschnitt ist, welcher annähernd mit $10^9$ absoluten Einheiten übereinstimmt, so muss, da der Sauerstoff unausweichlich die praktische Einheit der Atomgewichte darstellt, sein Atomgewicht als der unveränderliche Massstab festgesetzt werden. Die geringste Abweichung von den gegenwärtig üblichen Zahlen bringt aber die Festsetzung mit sich, dass dem Sauerstoff des Atomgewicht 16·000 zugeschrieben wird, welches annähernd 16mal so gross ist, wie das des Wasserstoffs.

Wenn L. Meyer und Seubert in ihrer verdienstvollen Schrift erklären, sie würden die ersten sein, bei genauerer Festsetzung des Verhältnisses die erforderlichen Umrechnungen vorzunehmen, so scheint mir doch, dass ihre Zeit und die der anderen Chemiker nützlicher angewendet werden kann, als zu solchen Rechnungen, deren Abschluss nie möglich ist. Es widerspricht den Prinzipien der Wissenschaft, wichtige Grössen mit einem Mass zu messen, deren Wert weniger genau bekannt ist, als der der zu messenden Grössen. *W. O.*

---

**80. Untersuchung eines Falles von langsamen chemischen Vorgängen** von W. H. Pendleburg und M. Seward (Ch. N. 58, 308—309. 1888). Es wurde die Wechselwirkung von Chlorsäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von etwas Jodkalium untersucht, und zwar nur in den ersten Stadien, wo die Geschwindigkeit praktisch konstant ist. Der Einfluss wechselnder Mengen Chlorsäure $Q$ ergab Geschwindigkeiten $R$ der Formel $R = a\,Q\,(1 + b\,Q)$, wo $a$ und $b$ Koeffizienten sind, entsprechend. Der Einfluss wechselnder Mengen Salzsäure liess sich nicht einfach darstellen. Chlorkalium wirkte etwas beschleunigend. Der Einfluss der Temperatur liess sich annähernd als eine Exponentialfunktion derselben darstellen. *W. O.*

---

**81. Über die Zerlegung der Haloidsalze des Silbers durch das Licht** von F. Griveaux (C. r. 107, 837. 1888). Bekanntlich zeigt eine jodierte Silberplatte in irgend einer Lösung einer anderen, gleichen gegenüber bei der Belichtung eine Potentialdifferenz. Der Verfasser findet, dass die letztere durch Zusatz von Jod zu der Flüssigkeit kleiner wird. Für jede Lichtstärke giebt es einen bestimmten Jod-

gehalt, bei welchem die Potentialdifferenz verschwindet; ein grösserer Jodgehalt ändert daran nichts mehr. Dabei ist es wesentlich, dass die Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird. Geschieht das nicht, so tritt allmählich eine Potentialdifferenz auf, welche anwächst, durch Umrühren aber beseitigt werden kann.

Alle diese Erscheinungen entsprechen der Annahme einer Dissociation des Jodsilbers, die ähnlich den durch Wärme hervorgebrachten Dissociationen ist.

*W. O.*

---

82. **Die Dielektrizitätskonstante einiger organischer Flüssigkeiten** von S. Tereschin (Wied. Ann. **36,** 792—804. 1889). Die benutzte Methode war die von Cohn und Arons; es wurden die Ausschlagsverhältnisse zweier Elektrometer bei gleicher Ladung bestimmt, wenn das eine mit einer Normalsubstanz (es wurde Alkohol von 98°/₀ benutzt), das andere mit dem zu untersuchenden Stoffe gefüllt war. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenstellen.

Bei homologen Verbindungen nehmen die Dielektrizitätskonstanten in der aliphatischen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht ab.

Die Konstanten metamerer Verbindungen sind verschieden. Die Differenzen der Konstanten entsprechender Formiate, Benzoate und Acetate sind annähernd gleich.

Mit anderen Konstanten lassen sich keine Beziehungen erkennen.

Die Konstanten von Gemengen setzen sich additiv aus denen der Bestandteile zusammen. *W. O.*

---

83. **Über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur** von Julius Milthaler (Wied. Ann. **36,** 897—911. 1889). Von Winkelmann war (Pogg. Ann. **159,** 152. 1876) die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur abnehmend gefunden worden, im Gegensatz zu dem Verhalten aller anderen Flüssigkeiten. Pettersson hatte (J. pr. Ch. **24,** 146. 1881) dies Ergebnis in Zweifel gezogen. Der Verfasser prüft die Frage nach der Mischungsmethode, und gelangt zu dem Ergebnis, dass in der That die von Winkelmann behauptete Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur stattfindet. Nimmt man für die spezifische Wärme bei 0° den Wert 0·033266 an, so gilt

$$C_t = 0{\cdot}033266 - 0{\cdot}0_5 92\, t.$$

*W. O.*

---

84. **Über Adsorption und Kondensation von Kohlensäure an blanken Glasfäden** von H. Krause (Wied. Ann. **36,** 923—936. 1889). Im Anschluss an die von Bunsen (Wied. Ann. **20, 545.** 1883) gefundene Thatsache, dass Glasoberflächen grosse Mengen Kohlensäure adsorbieren, wenn Wasser zugegen ist, wird festgestellt, dass diese Adsorption auch, wenn auch langsamer, eintritt, wenn man die Fäden durch Kochen mit Wasser oberflächlich alkaliarm gemacht hat. Auch ist die Fähigkeit, das Wasser festzuhalten, bei gekochten Fäden geringer, als bei frischen. *W. O.*

---

85. **Über die Allgemeinheit des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie** von J. Farkas (Medic. naturw. Mitt. 279—288. Budapest 1889). Der Verfasser erwägt, dass es Systeme geben könne, bei welchen die von der mechanischen Wärmetheorie vorausgesetzte Ersetzbarkeit beliebiger Vorgänge

durch unendlich kleine Adiabaten und Isothermen nicht möglich ist, ohne in der Aussenwelt endliche, nicht umkehrbare Zustandsänderungen zu bedingen. Alsdann würde die Änderung der Entropie und der Verwandlungswert der Wärme nicht gleich sein, und der zweite Hauptsatz würde seine Gültigkeit verlieren. Einen erfahrungsgemässen Nachweis des Vorhandenseins solcher Systeme hat der Verfasser nicht ins Auge gefasst. *W. O.*

---

86. **Über die magnetische Rotationsdispersion** von P. Joubin (Ann. chem. phys. (6) **16**, 78—144. 1889). Es ist von Mascart die Formel $\varrho = \frac{C}{\lambda}(n + \gamma m)$ vorgeschlagen worden, wo $C$ und $\gamma$ zwei Konstanten, $n$ der Brechungskoeffizient, $\lambda$ die Wellenlänge und $m = -\lambda \frac{dn}{d\lambda}$ ist. Die sehr eingehende experimentelle Untersuchung, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, führt zu dem Ergebnis, dass die Formel sich sehr gut der Erfahrung anschliesst. Die Aufstellung von Beziehungen der Konstanten $C$ und $\gamma$ zur Natur der Stoffe wird weiteren Untersuchungen vorbehalten. *W. O.*

---

87. **Molekulare Refraktion** von W. Sutherland (Phil. Mag. (5) **27**, 141 bis 155. 1889). Nach einer Skizze der Geschichte der Refraktionskonstante giebt der Verfasser folgende Ableitung. Sei $s$ die Weglänge eines Lichtstrahls in einem aus Äther und Molekeln zusammengesetzten Medium, $l$ die mittlere Entfernung durch eine Molekel, $a$ ihr mittlerer Querschnitt, $m$ ihre Masse, $d$ ihre Dichte, so ist die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit proportional $\frac{d}{m}$ und die Zahl der Begegnungen proportional $\frac{sad}{m}$. Ist ferner $v$ die Lichtgeschwindigkeit im Äther, $V$ die in der Molekel, so ist der Zeitverlust in einer Molekel $\frac{l}{V} - \frac{l}{v}$ und der gesamte Zeitverlust $\frac{kslad}{m}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v}\right)$. Ist andererseits $v'$ die mittlere Geschwindigkeit in dem zusammengesetzten System, so ist der Zeitverlust $\frac{s}{v'} - \frac{s}{v}$ und daraus

$$\frac{s}{v'} - \frac{s}{v} = \frac{kslad}{m}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{v}\right)$$

$$\left(\frac{v}{v'} - 1\right)\frac{m}{d} = kla\left(\frac{v}{V} - 1\right)$$

$$(n-1)\frac{m}{d} = kla\,(N-1) = \text{konst.}$$

das Gesetz von Gladstone, da $\frac{m}{d}$ das Atomvolum ist. Durch weitere Betrachtungen wird die Formel dahin erweitert, dass sie die Gestalt $(n - 1 = A + Bd$ erhält, wo $A$ und $B$ Konstanten sind. Der Ausdruck ist namentlich dazu bestimmt, den Einfluss der Temperatur und des Überganges in den Dampfzustand darzustellen. *W. O.*

---

88. **Über elektrische Entladungen** von E. Wiedemann und H. Ebert (Wied. Ann. **36**, 643—655. 1889). Die hier mitgeteilten Versuche betreffen die Frage, ob durch die Entladung in dem Medium ein Zustand geschaffen werde,

durch welchen die Fortpflanzung des Lichts einen Einfluss erfährt. Zu dem Zwecke wurden die Interferenzerscheinungen benutzt, welche durch zwei Spalten entstehen, indem das Licht von einem Spalt unter den Einfluss der Entladung gestellt wird. Das Ergebnis war, dass weder im dunklen Raum, noch in oder entgegen der Richtung der Kathodenstrahlen ein Einfluss der Entladung merkbar war. Im ersten Falle wäre eine Änderung von $^1/_{67000}$ noch bemerkbar gewesen, im zweiten Falle ein Geschwindigkeitsunterschied von 5 km. *W. O.*

---

**89. Über die Gesetze der Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen von Babo und Wüllner** von G. Tammann (Wied. Ann. **36,** 692—714. 1889). Aus einer Vergleichung der vorhandenen Messungen über den fraglichen Gegenstand zieht der Verfasser den Schluss, dass die erwähnten Gesetze nur als Annäherungen aufzufassen sind, dass dagegen die aus den Kirchhoffschen Formeln sich ergebende Beziehung zwischen dem Zeichen der Verdünnungswärme und der Ab- oder Zunahme der relativen Dampfdruckverminderung sich an der Erfahrung bewähre. Die von Rüdorff und Wüllner aus den Abweichungen vom Proportionalitätsgesetze berechneten Hydrate erweisen sich als nicht haltbar, da die verschiedenen Rechnungen verschiedene Hydrate ergeben, und auch sonst Widersprüche zahlreich vorhanden sind. Die nach Mendelejew aus den Knicken der Kurven, welche den Einfluss des Gehaltes an gelöster Substanz auf gewisse Eigenschaften darstellen, abgeleiteten hypothetischen Hydrate stimmen gleichfalls nicht überein. *W. O.*

---

**90. Kompressibilität des Quecksilbers und Elastizität des Glases** von E. H. Amagat (C. r. **108,** 228—231. 1889). Nachdem durch frühere Versuche die Kompressibilität gläserner Cylinder festgestellt worden war, konnte die wahre Kompressibilität des Quecksilbers ermittelt werden. Sie ergab sich zu $0 \cdot 0_5 3918$ zwischen $0 \cdot 0_5 3880$ und $0 \cdot 0_5 3954$. Die früheren Versuche weichen ausserordentlich stark voneinander ab; Regnault gab 351·7, Grassi 295, Amaury und Descamps 187, Tait 360, Guillaume in einer Neuberechnung der Zahlen von Amaury und Descamps 390. Die neueren Ergebnisse kommen dem des Verfassers nahe. *W. O.*

---

**91. Über das Kapillarelektrometer und die Quecksilbertropfelektroden** von J. Moser (C. r. **108,** 231—233. 1889). Gegen die Bemerkung des Referenten, dass die von J. Moser und seinem Nachfolger bestimmten Potentialdifferenzen um 0·3 bis $0 \cdot 4 V$ falsch seien (**2,** 101 u. 155), stellt der Verfasser folgende, von vollständiger Unkenntnis der Sache zeugende Betrachtung an.

„Von Lippmann ist die Formel $A = f(x)$ gegeben worden, wo $A$ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, $x$ die Potentialdifferenz an dieser Oberfläche ist. Nun ist nach Lippmann $x = e + x_0$, wo $e$ die äussere kompensierende elektromotorische Kraft, $x_0$ die Potentialdifferenz an der grossen Oberfläche Quecksilber-Schwefelsäure und $x$ dieselbe an der kapillaren Berührungsfläche ist.

„Nach Lippmann wächst $A$ bis zu einem Maximum, welches für $e = 0 \cdot 9\, D$ eintritt.

„Nun hat Ostwald, indem er sagt: Folglich beträgt die Potentialdifferenz

zwischen Quecksilber und normaler Schwefelsäure 0·862 $V$ — den Wert von $e$ dem von $x$ gleichgesetzt, unter Vernachlässigung von $x_0$."

Herr Moser hat sich nicht klar gemacht, dass der Versuch darin besteht, $e$ so lange zu verändern, bis die Oberflächenspannung ihren höchsten Wert erreicht. Alsdann ist, wie Helmholtz bewiesen hat, $x = o$ und somit $e = - x_0$. Dies ist, was ich gemessen habe und ich habe gezeigt, dass man mittelst guter Tropfelektroden einen auf einige Centivolt angenäherten Wert für diese Potentialdifferenz erhält. Die aus dem Maximalwert der Oberflächenspannung folgende Potentialdifferenz ist die einzige mit Sicherheit bekannte, und geben Herrn Mosers Tropfelektroden einen um 0·3 bis 0·4 $V$ abweichenden Wert, so sind sie eben um so viel falsch.

Herr Moser hat mit einer sonst in der Wissenschaft nicht üblichen Eile sich nach meinen ersten Mitteilungen über die Methode der Tropfelektroden um die Anwendung derselben bemüht. Ich habe nichts dawider, dass es ferner geschieht, doch darf der Anspruch erhoben werden, dass derjenige, welcher in der Wissenschaft mit arbeiten will, das Gebiet erst kennen lerne, das er zu bebauen unternimmt. *W. O.*

---

92. **Über ein allgemeines Gesetz in Bezug auf die Wirkungen umkehrbarer Umwandlungen** von Gouy (C. r. **108**, 341—344. 1889). Eine neue Formulierung des von Helmholtz, Braun, Le Chatelier, van't Hoff u. a. erörterten Prinzips der kleinsten Wirkung. Der Verfasser unterscheidet bei einer zwangsweisen Zustandsänderung unbeständige und beständige Wirkungen, d. h. solche, welche wie Temperaturänderung etc. freiwillig verschwinden, und solche, welche es nicht thun, und kommt zu dem Satz, dass die unbeständigen Wirkungen sich den zwangsweisen Zustandsänderungen widersetzen (vgl. Ostwald, Allg. Chemie II, 735). Dazu werden einige Beispiele gegeben. *W. O.*

---

93. **Bemerkungen über die Leitfähigkeit und die Art der Leitung der konzentrierten Schwefelsäure** von E. Bouty (C. r. **108**, 393—395. 1889). Die Versuche von Kohlrausch werden in der Nähe von 0° wiederholt. Es ergiebt sich für die spezifische Leitfähigkeit ein Maximum bei $SO^3 + 1·5\, H^2O$, ein Minimum bei $SO^3, 2\, H^2O$ und ein Maximum in der Nähe von $SO^3, 16\, H^2O$. Die ausgezeichneten Punkte behalten zwischen 0° und 18° ihren Platz merklich bei.

Die molekulare Leitfähigkeit hat für $SO^3 . 2\, H^2O$ ein Minimum und wächst darüber hinaus sehr schnell.

Der Verfasser sucht in den Erscheinungen der elektrolytischen Polarisation weitere Stützen für die Annahme von Hydraten mit 6 oder 7 und mit 16 $H^2O$. *W. O.*

---

94. **Über die Valenz des Aluminiums** von A. Combes (C. r. **108**, 405 bis 408. 1889). Der Verfasser hat in dem Aluminium-Acetylacetonat, $(C^5H^7O^2)^3Al$, eine Verbindung gefunden, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lässt; dieselbe gab die Dampfdichte 11·27 und 11·23, während der für $(C^5H^7O^2)^3Al$ berechnete Wert 11·24 ist. Die Übereinstimmung ist vollkommen, und Aluminium ist unzweifelhaft fähig, als dreiwertiges Metall zu funktionieren. *W. O*

---

**95. Über Zahlenrelationen der Atomgewichte** von S. Stransky (Wien. Monatsh. **10,** 19—25. 1889). Es wird hervorgehoben, dass die Atomgewichte, namentlich die kleineren, sich durch die Reihen $5\times 2n$, $10\times 2n$, $15+4n$, $20+4n$ ausdrücken lassen. Die Berechtigung, die Atomgewichte zu ganzen Zahlen abzurunden, wird durch eine Berufung auf die Anschauungen von W. Crookes (**2,** 447) zu stützen gesucht.

Weitere Beziehungen werden in der Gestalt $7n-5m$, $23n-7m$, $24n-8m$ u. s. w. dargestellt. Über die Ursache derselben lässt sich der Verfasser nicht aus.

*W. O.*

---

**96. Über die Änderung der Lichtgeschwindigkeit in den Metallen mit der Temperatur** von A. Kundt (Sitzungsber. Berl. Ak. **1888,** 1387—1394). Der Einfluss, welchen die Temperatur auf den Brechungskoeffizienten der Metalle (**2,** 651) hat, ist ein positiver; derselbe nimmt mit steigender Temperatur stark zu, und zwar bei allen Metallen ungefähr in gleichem Masse.

Der Temperaturkoeffizient ist beim Gold im Mittel 0·0051, beim Platin 0·0027, beim Nickel 0·0026, beim Eisen 0·0040, beim Silber 0·0064. Das Mittel dieser freilich noch ziemlich abweichenden Zahlen ist 0·0036 und fällt mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase und dem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit nahe zusammen. Der Parallelismus zwischen der Bewegung des Lichtes und der Elektrizität in Metallen (**2,** 651) würde sich somit auch auf den Einfluss der Temperatur erstrecken. *W. O.*

---

**97. Praktische Formeln zur Transformation der thermischen Koeffizienten** von Ch.-Ed. Guillaume (Trav. et Mém. du Bureau intern. des Poids et Mésures **6,** 1888). Seien zwei Temperaturskalen, z. B. die des Wasserstoffthermometers und die eines Quecksilberthermometers, gegeben, so lässt sich die Beziehung zwischen beiden durch einen Ausdruck $t = C(t')$ bezeichnen. Es werden Ausdrücke entwickelt, welche es gestatten, $t'$ zu finden, wenn $t$ gegeben ist, indem an der sich unmittelbar ergebenden Formel entsprechende Reduktionen ausgeführt werden. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

**98. Thermometrische Studien** von Ch.-Ed. Guillaume (Trav. et Mém. Poids et Més. **5,** 92 S. 1886). Der Verfasser beschreibt ausführlich die Messungen und Rechnungen, welche zur Berichtigung von Quecksilberthermometern im Bureau angewendet werden. Dieselben beziehen sich zunächst auf das Kaliber, für dessen Untersuchung eine Methode beschrieben wird, sodann auf den Einfluss des äusseren Druckes und die Bestimmung der Fundamentalpunkte.

Alsdann folgt eine eingehende Studie über die Veränderlichkeit der Thermometer und die thermischen Nachwirkungen, aus denen hervorgeht, dass Thermometer aus hartem Glase denen aus Krystallglas weit vorzuziehen sind.

Ein drittes Kapitel über das Mass der zwischen Thermometern zu erreichenden Übereinstimmung ergiebt, dass dieselbe sich auf 0°001 bringen lässt.

Wegen zahlreicher wertvoller Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

# Bücherschau.

**Molekularphysik mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen und Anleitung zu solchen, nebst einem Anhang über mikroskopische Analyse** von Dr. O. Lehmann. Leipzig, W. Engelmann. Zweiter Band 1889. 697 S. mit 249 Figuren, 4 lithographierten und 1 chromolithographierten Tafel. Preis: ℳ 20. —.

Mit erfreulicher Schnelligkeit ist dem früher (**2**, 981) besprochenen ersten Bande des umfassenden Werkes der zweite gefolgt. Er enthält: Zustandsänderungen gasförmiger Körper (Expansionsvermögen, chemische Verbindung, Verflüchtigung fester Körper, Absorption durch feste Körper, Gaslösungen, Verdampfung, Kondensation, mehrfache Sättigungspunkte, der kritische Punkt, elektrische Entladungen, Einwirkung des Lichtes auf Gase). Schluss (Molekulartheorien, Organismen). Anhang über Krystallanalyse (Chemische Analyse, Strukturanalyse). Nachträge und Berichtigungen. Litteraturverzeichnis. Sach- und Autorenregister.

Die charakteristischen Eigentümlichkeiten, welche am ersten Bande hervorgehoben wurden, finden sich am zweiten wieder. Bei der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit des Inhaltes ist es nicht möglich, auf Einzelheiten einzugehen, obwohl über manches, insbesondere über des Verfassers Ansichten von einer „Löslichkeit von Flüssigkeiten im Dampf" eine Auseinandersetzung wünschenswert wäre.

Nur auf das besonders beachtenswerte Kapitel über vergleichende Krystallanalyse soll besonders hingewiesen werden, welches dem Chemiker eine überaus schätzbare Anleitung giebt, wie er zwei zu vergleichende Stoffe auf Identität oder Verschiedenheit untersuchen soll, eine wie bekannt sehr häufig auftretende und zuweilen nicht leicht zu lösende Aufgabe.

Das bei der Anzeige des ersten Bandes ausgesprochene Gesamturteil wird durch den zweiten Band nicht verändert. Wir haben es mit einer sehr eigenartigen, ungemein reichhaltigen und umfassenden Arbeit zu thun, aus der wir unendliche Belehrung, aber kein anschauliches Bild für das behandelte Gebiet gewinnen können. *W. O.*

---

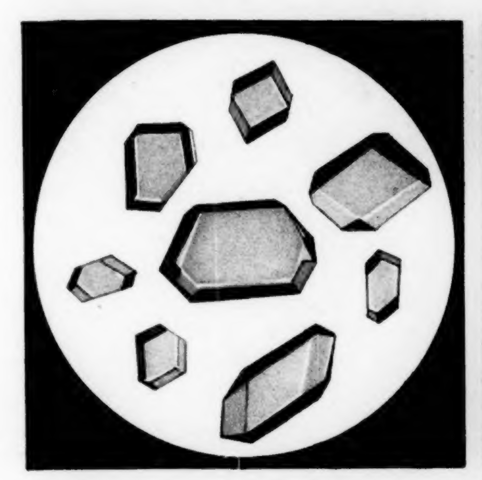
**Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs** von Dr. A. Baumann. München, Riegersche Buchhandlung. Preis: ℳ —. 60.

**Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volumen des Stickoxyds** von Dr. A. Baumann. Ib. Preis: ℳ —. 60.

Die beiden Tabellen gestatten in bekannter Weise die Berechnung der gewünschten Gewichte aus dem gefundenen Volum bei Temperaturen zwischen 10° und 25° und Barometerständen zwischen 70 cm und 77 cm. Eine gleiche Tabelle zu demselben Preise ist für Kohlensäure erschienen. *W. O.*

---

*Fig. I.*



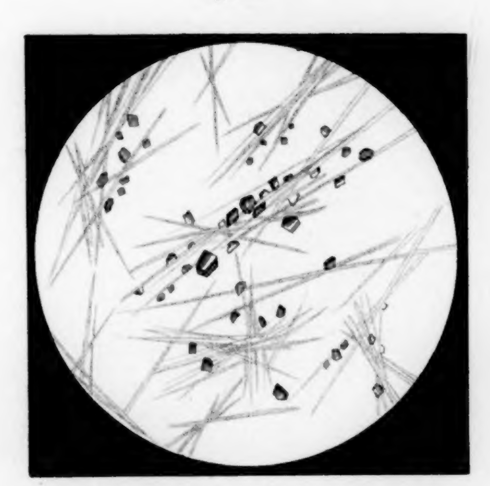
Cupribikaliumchlorid $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$

*Fig. II.*



Cuprikaliumchlorid $CuCl_2\,KCl$ braune Nadeln
und Chlorkalium $KCl$ weisse Würfel
entstanden durch Erhitzen von $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$.

*Fig. III.*



Cupribikaliumchlorid $CuCl_2, 2KCl, 2H_2O$ blaue Krystalle
und Cuprichlorid $CuCl_2\,2H_2O$ blaue Nadeln
Beim Erhitzen entseht $CuCl_2\,KCl$ braune "

Meyerhoffer del. Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig. E. A. Funke, Leipzig.

# Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.

Von

**W. Ostwald.**

(Schluss.)

29. Abkömmlinge der Malonsäure. Oxymalonsäure oder Tartronsäure, von Schuchardt bezogen, ergab:

Tab. 144. Tartronsäure, $CH(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 60·19 | 16·87 | 0·107 |
| 64 | 81·86 | 22·97 | 0·107 |
| 128 | 109·7 | 30·75 | 0·107 |
| 256 | 144·0 | 40·4 | 0·107 |
| 512 | 186·0 | 52·1 | 0·110 |
| 1024 | 234·2 | 65·6 | 0·122 |
| 2048 | 285·0 | 79·9 | 0·155 |

$K = 0·107$

Die Konstante der Malonsäure ist 0·158; durch den Eintritt des Hydroxyls wird die Säure also schwächer.

Benzalmalonsäure stellte ich mir nach den Angaben von Claisen und Crismer aus Benzaldehyd und Malonsäure dar.

Tab. 145. Benzalmalonsäure, $C^6H^5C = C(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 353$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 106·7 | 30·2 | 0·409 |
| 64 | 140·3 | 39·8 | 0·411 |
| 128 | 178·6 | 50·6 | 0·405 |
| 256 | 219·9 | 62·3 | 0·403 |
| 512 | 259·5 | 73·6 | 0·404 |
| 1024 | 294·1 | 83·4 | 0·409 |
| 2048 | 321·1 | 90·9 | 0·444 |

$K = 0·408$

Die Säure ist 2·8mal stärker, als Malonsäure ($K = 0·158$), was als Folge der Doppelbindung wohl erklärlich ist. Sehr merkwürdig ist dagegen, dass die Säure so gut sich dem Verdünnungsgesetz einbasischer Säuren anschliesst; von der sonst fast stets eintretenden Zunahme der Constanten über $m = 0·5$ hinaus, lässt sich nichts erkennen, und erst bei $m = 0·9$ scheint das zweite Wasserstoffatom seine Mitwirkung zu beginnen.

Tab. 146. Malonanilsäure, $CH^2(CONHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 37·14 | 10·61 | 0·0197 |
| 128 | 51·62 | 14·74 | 0·0199 |
| 256 | 69·64 | 19·88 | 0·0193 |
| 512 | 94·39 | 26·92 | 0·0194 |
| 1024 | 126·3 | 36·01 | 0·0198 |

$K = 0·0196$

Die Konstante ist durch Eintritt des Anilinrestes auf etwa den achten Teil ihres Wertes heruntergegangen, während bei der Oxalsäure das Verhältnis rund 40:1 beträgt. Es tritt hier wiederum mit grösster Deutlichkeit der Einfluss der relativen Entfernung der wirkenden Stoffe zu Tage; denn der basische Anilinrest findet sich in der Malonanilsäure durch zwei Kohlenstoffatome, bei der Oxanilsäure nur durch eines vom Carboxyl getrennt.

30. Oxybernsteinsäuren. Von den sehr mannigfaltigen Abkömmlingen der Bernsteinsäure, welche durch Vertretung von Radikalwasserstoffatomen entstehen, habe ich folgende untersucht.

Tab. 147. Äpfelsäure, $C^2H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 37·90 | 10·64 | 0·0396 |
| 64 | 53·08 | 14·64 | 0·0393 |
| 128 | 71·52 | 20·10 | 0·0396 |
| 256 | 96·38 | 27·10 | 0·0394 |
| 512 | 128·1 | 36·0 | 0·0396 |
| 1024 | 166·6 | 46·8 | 0·0402 |
| 2048 | 213·0 | 59·8 | 0·0434 |

$K = 0·0395$

Die Äpfelsäure zeigt, wie gewöhnlich die zweibasischen Säuren, bis etwa $m = 50$ hinauf das Verhalten der einbasischen; darüber hinaus nimmt die Leitfähigkeit zu. Im Verhältnis zur Bernsteinsäure ($K = 0·00667$) ist die Konstante auf etwa den sechsfachen Wert gestiegen. Der Einfluss ist etwas geringer, als der bei den einbasischen Fettsäuren, wo Hydroxyl eine Vermehrung auf das 8·5- bis 10fache bewirkt.

Die von der gewöhnlichen, optisch aktiven Äpfelsäure verschiedene, inaktive krystallisierende Äpfelsäure aus Monobrombernsteinsäure (von Schuchardt bezogen) habe ich gleichfalls untersucht; sie ergab:

Tab. 148. Inaktive Äpfelsäure, $C^2H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 53·5 | 14·75 | 0·0399 |
| 128 | 71·8 | 20·18 | 0·0399 |
| 256 | 97·2 | 27·30 | 0·0401 |
| 512 | 128·6 | 36·15 | 0·0400 |
| 1024 | 166·6 | 46·8 | 0·0402 |
| 2048 | 212·2 | 59·7 | 0·0432 |

$K = 0·0399$

Die Leitfähigkeit dieser Säure stimmt vollkommen mit der der aktiven überein, beide stehen also in demselben Verhältnis wie Wein- und Traubensäure, indem die aktive Äpfelsäure in krystallisierter Gestalt eine Verbindung, in wässeriger Lösung dagegen nur ein Gemenge gleicher Anteile rechter und linker aktiver Säure darstellt. Die Übereinstimmung beider Tabellen schliesst jede Möglichkeit aus, der inaktiven Säure eine andere Konstitution beizulegen, als der aktiven.

In meiner früheren Arbeit[1]) habe ich, wie erwähnt, gezeigt, dass die gewöhnliche Rechtsweinsäure und die Traubensäure vollkommen gleiche Leitfähigkeit besitzen, und habe daraus den Schluss gezogen, dass letztere in verdünnten wässrigen Lösungen überhaupt nicht existiert, sondern in rechte und linke Weinsäure, welche beide gleich gut leiten, zerfällt. Dieser Schluss ist inzwischen von anderer Seite auf anderen Wegen bestätigt worden, so von Raoult[2]) mittelst seiner kryoskopischen Methode und von Perkin[3]) durch die magnetiche Drehung. Gegenwärtig kann ich jenen Schluss durch Messungen an linker Weinsäure ergänzen, welche der Erwartung gemäss eine vollsändige Übereinstimmung mit der rechten Weinsäure ergeben haben. Das untersuchte Präparat bot noch insofern ein besonderes Interesse dar, als es von dem Entdecker der linken Säure, L. Pasteur, selbst herstammt; ich fand es in den Sammlungen des früheren O. L. Erdmannschen Laboratoriums vor.

Tab. 149. Rechtsweinsäure, $C^2H^2(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 41·55 | 11·67 | 0·096 |
| 32 | 57·60 | 16·20 | 0·098 |

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) **32**, 340. 1885.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 186. 1887.
[3]) Journ. Chem. Soc. **52**, 362. 1887.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 78·76 | 22·12 | 0·098 |
| 128 | 106·2 | 29·85 | 0·099 |
| 256 | 141·5 | 39·80 | 0·103 |
| 512 | 184·5 | 51·8 | 0·109 |
| 1024 | 236·0 | 66·3 | 0·127 |
| 2048 | 291·1 | 81·8 | 0·179 |

$K = 0·097$

Tab. 150. Linksweinsäure, $C^2H^2(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 57·60 | 16·19 | 0·097 |
| 64 | 78·46 | 22·04 | 0·097 |
| 128 | 105·6 | 29·70 | 0·097 |
| 256 | 140·5 | 39·50 | 0·101 |
| 512 | 183·2 | 51·5 | 0·107 |
| 1024 | 234·0 | 65·8 | 0·123 |
| 2048 | 289·5 | 81·4 | 0·174 |

$K = 0·097$

Tab. 151. Traubensäure, $C^2H^4(OH)^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 57·60 | 16·19 | 0·097 |
| 64 | 78·46 | 22·04 | 0·097 |
| 128 | 106·0 | 29·80 | 0·098 |
| 256 | 140·3 | 39·45 | 0·101 |
| 512 | 182·5 | 51·3 | 0·107 |
| 1024 | 232·1 | 65·3 | 0·120 |
| 2048 | 288·0 | 81·0 | 0·169 |

$K = 0·097$

Die Zahlen der drei Tabellen stimmen innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler, die in Summa etwa 1% der Leitfähigkeit erreichen können, überein. In den viel grösseren Abweichungen der Endwerte in den Spalten für $K$ erkennt man den grossen Einfluss, welchen geringe Verschiedenheiten von $m$ auf die Konstanten haben, wenn die relative Leitfähigkeit einen höheren Wert, 80 bis 90 Einheiten, annimmt. Was im übrigen das Verhalten dieser drei zweibasischen Säuren anlangt, so sieht man, dass bis zu einer Verdünnung von 200 l hinauf die Dissociation sich wesentlich auf ein Wasserstoffatom beschränkt und das zweite erst darüber hinaus in dem schnellen Anwachsen der $K$-Werte erkennbar sich bethätigt.

Beim Vergleich der Konstanten für Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure, welche resp. 0·00666, 0·0397 und 0·097 betragen, ergiebt sich, dass das zweite Hydroxyl eine viel geringere Vermehrung der Leitfähigkeit bewirkt, als das erste. In der That muss dasselbe für das Ver-

dünnungsgebiet, in welchem die Weinsäure hier untersucht wurde, und in welchem die Dissociation nach dem Schema $HOCO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)$. $COO \mid H$ erfolgt, als ein $\beta$-Hydroxyl in Bezug auf das thätige Carboxyl betrachtet werden. Für $\beta$-Hydroxyl hat sich aber der Faktor (bei Propionsäure : $\beta$-Oxypropionsäure) zu 2·3 ergeben, während er hier 2·4 beträgt. Diese Übereinstimmung ist andererseits eine gute Bestätigung für die Richtigkeit der Vorstellung, dass die Elektrolyse schwächerer zweibasischer Säuren nach dem Schema der einbasischen erfolgt.

31. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Bernsteinsäure. Succinanilsäure und ihre Derivate wurden durch Destillation äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäure und Anilin, resp. substituiertem Anilin, Kochen der überdestillierten Succinanile mit Kalkmilch und Fällung der klaren Filtrate der Kalksalze mit Salzsäure erhalten. Sie sind sämtlich in kaltem Wasser schwer löslich und liessen sich daher durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht reinigen. Sie ergaben:

Tab. 152. Succinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^5)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 12·16 | 3·47 | 0·00195 |
| 128 | 17·28 | 4·93 | 0·00199 |
| 256 | 24·60 | 7·02 | 0·00207 |
| 512 | 34·24 | 9·78 | 0·00207 |
| 1024 | 47·26 | 13·50 | 0·00205 |

$K = 0·00203$

Tab. 153. o-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 17·74 | 5·16 | 0·00206 |
| 256 | 24·65 | 7·03 | 0·00207 |
| 512 | 34·52 | 9·86 | 0·00210 |
| 1024 | 47·64 | 13·65 | 0·00210 |

$K = 0·00208$

Tab. 154. m-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 17·38 | 4·96 | 0·00202 |
| 256 | 24·74 | 7·06 | 0·00210 |
| 512 | 34·71 | 9·93 | 0·00213 |
| 1024 | 47·22 | 13·70 | 0·00212 |

$K = 0·00209$

Tab. 155. p-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4(CONHC^6H^4Cl)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 17·30 | 4·94 | 0·00200 |
| 256 | 24·68 | 7·07 | 0·00210 |

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 34·69 | 9·92 | 0·00213 |
| 1024 | 47·85 | 13·75 | 0·00214 |

$K = 0·00209$

Tab. 156. *o*-Succintoluidsäure, $C^2H^4(CONHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 12·29 | 3·51 | 0·00200 |
| 128 | 17·49 | 4·99 | 0·00205 |
| 256 | 24·80 | 7·08 | 0·00211 |
| 512 | 34·55 | 9·87 | 0·00211 |
| 1024 | 47·31 | 13·60 | 0·00209 |

$K = 0·00208$

Tab. 157. *p*-Succintoluidsäure, $C^2H^4(CONHC^7H^7)COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 23·71 | 6·77 | 0·00192 |
| 512 | 33·19 | 9·47 | 0·00193 |
| 1024 | 45·85 | 13·10 | 0·00193 |

$K = 0·00193$

Die Konstante der Succinanilsäure, 0·00203, ist nur um das 3·3fache kleiner, als die der Bernsteinsäure; der Einfluss des basischen Anilinrestes ist daher schon sehr gering geworden.

Die Zahlen, welche ich für die Derivat der Succinanilsäure erhalten habe, sind äusserst monoton; sie bewegen sich innerhalb weniger Einheiten um die Konstante der Succinanilsäure. Es ist das eine ungemein deutliche Illustration des massgebenden Einflusses der mehr oder weniger direkten Bindung, oder kurz der Ertfernung des wirksamen Elements von dem Säurewasserstoff. In den substituierten Succinanilsäuren ist die Grenze, bei welcher eben noch die letzten Spuren der Wirkung sich erkennen lassen, erreicht, ja fast überschritten. Die aus ganz anderen Betrachtungen gezogene Folgerung, dass die Wirkung der „Molekularkräfte“ mit der Entfernung sehr schnell abnimmt und schon in unmessbar kleinen Distanzen Null wird, findet an den vorstehend beschriebenen Stoffen eine Bestätigung und zahlenmässige Veranschaulichung. Es lässt sich sogar schon sagen, dass wir unmittelbar vor der Möglichkeit einer exakten Messung dieser Wirkungsbereiche stehen, da durch die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit dieser molekularen Komplexe, welche ich vor Kurzem in einigem Umfange durchgeführt habe,[1]) eine Auswertung ihrer mittleren Durchschnitte und somit ihrer Dimensionen möglich gemacht zu sein scheint.

Da Harnstoff eine noch schwächere Basis ist, als Anilin, so lässt sich

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 840. 1888.

erwarten, dass die Succinursäure etwas stärker, als Succinanilsäure sich erweisen wird. Ich habe die Substanz nach den Angaben von Pike[1]) hergestellt und nach wiederholtem Umkrystallisieren ihre Reinheit durch Titration gewogener Mengen kontrolliert.

Tab. 158. Succinursäure, $C^2H^4(CONHCONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 15·21 | 4·32 | 0·00305 |
| 128 | 21·59 | 6·13 | 0·00313 |
| 256 | 30·18 | 8·58 | 0·00314 |
| 512 | 41·84 | 11·88 | 0·00313 |
| 1024 | 57·43 | 16·34 | 0·00311 |

$K = 0·00311$

Die Konstante der Bernsteinsäure ist 0·00667; durch den Eintritt des Harnstoffrestes ist sie nur auf etwas weniger als die Hälfte ihres Wertes herabgegangen, während die der Succinanilsäure kleiner als ein Drittel derselben ist.

Noch etwas weniger wird die Konstante der Bernsteinsäure durch den Rest des Schwefelharnstoffs beeinflusst. Ich stellte die Succinthionursäure gleichfalls nach den Angaben von Pike her und kontrollierte sie auf die erwähnte Weise.

Tab. 159. Succinthionursäure, $C^2H^4(CONHCSNH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 15·80 | 4·48 | 0·00329 |
| 128 | 22·20 | 6·30 | 0·00330 |
| 256 | 31·15 | 8·83 | 0·00334 |
| 512 | 43·47 | 12·31 | 0·00337 |
| 1014 | 59·46 | 16·85 | 0·00333 |

$K = 0·00333$

Das Sulfoharnstoffderivat der Bernsteinsäure ist noch etwas stärker, als die entsprechende Harnstoffverbindung, doch ist der Unterschied sehr gering. Dies Ergebnis entspricht durchaus den oben mitgeteilten Erfah-

[1]) Ber. 6, 1104. 1873. An dieser Stelle will ich erwähnen, dass das zur Darstellung dieser und der folgenden Säure erforderliche Bernsteinsäureanhydrid sich mit leichter Mühe gewinnen liess, indem Bernsteinsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse so im Sieden gehalten wurde, dass der Retortenhals etwas über 100° heiss wurde. Die Siedetemperatur steigt allmählich, indem aus dem Gemenge der Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid und Wasser ersteres wieder verdichtet wird, während letzteres entweicht. Ist nach einigen Stunden die Temperatur konstant geworden, so wendet man den Retortenhals nach unten und destilliert das nahezu reine Anhydrid über.

rungen an substituierten Succinanilsäuren: die Entfernung des Schwefels im Sulfoharnstoffrest vom Carboxyl ist so erheblich, dass die Wirkung des negativen Elementes kaum noch merklich ist.

32. Benzoldicarbonsäuren. Die drei Phtalsäuren lassen unter einander ähnliche durch die gegenseitige Stellung der Carboxyle bedingte Unterschiede erkennen, wie die substituierten Benzoësäuren.

Tab. 160. *o*-Phtalsäure, $C^6H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 85·9 | 24·3 | 0·121 |
| 128 | 114·2 | 32·3 | 0·121 |
| 256 | 148·8 | 42·1 | 0·120 |
| 512 | 189·3 | 53·5 | 0·120 |
| 1024 | 232·1 | 65·6 | 0·122 |
| 2048 | 274·8 | 77·6 | 0·131 |

$K = 0·121$

Die Konstante der Benzoësäure 0·0060 ist durch den Eintritt des Carboxyls in die Orthostelle auf den 20fachen Wert gestiegen. Zwischen den beiden Carboxylen derselben befinden sich zwei Kohlenstoffatome; die Umwandlung der Benzoësäure in Phtalsäure entspräche also der der Propionsäure in Bernsteinsäure. Die Konstanten der letzteren sind 0·00134 und 0·00665, das Verhältnis ist 1:5, also viel kleiner. Daraus geht hervor, dass die gegenseitige Beeinflussung der beiden Carboxyle am Benzolkern viel erheblicher ist, als an der „geraden" Kette. Zwischen Essigsäure und Malonsäure beträgt das Verhältnis 1:88; die Wirkung über ein Kohlenstoffatom in der geraden Kette ist also stärker, als die durch die Orthostellung am Benzol bedingte. Das gleiche Ergebnis findet man für die Wirkung anderer Substituenten, so bedingt z. B. Chlor in der Orthostelle den Faktor 22, in der $\alpha$- und $\beta$-Stelle der geraden Kette dagegen 85 und 7.

Für die *m*-Phtalsäure benutze ich meine älteren Messungen:

Tab. 161*. *m*-Phtalsäure, $C^6H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 512 | 112 | 31·7 | 0·0287 |
| 1024 | 147 | 41·5 | 0·0288 |
| 2048 | 190 | 53·6 | 0·0303 |

$K = 0·0287$

Die *m*-Phtalsäure ist nur noch 4·8mal stärker, als die Benzoësäure; die Wirkung entspricht angenähert der über zwei Kohlenstoffatome der geraden Kette.

Die dritte isomere Verbindung, die Terephtalsäure, ist zu wenig löslich, als dass man sie untersuchen könnte. Doch lässt sich eine annähernde Bestimmung ihrer Konstante auf einem Umwege erreichen. Von v. Barth habe ich eine Probe Oxyterephtalsäure erhalten, aus deren Zahl sich die der Terephtalsäuren ableiten lässt.

Tab. 162. Oxyterephtalsäure, $C^6H^3(OH)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 198·5 | 55·9 | 0·277 |
| 512 | 243·0 | 68·5 | 0·291 |
| 1024 | 290·5 | 81·8 | 0·359 |
| 2048 | 339·3 | 95·7 | — |

$K = 0·25$

Wie man aus den anwachsenden Zahlen der letzten Spalte sieht, befindet sich die Säure bereits im Gebiet der zweiten Dissociationsstufe, doch dürfte der Wert der Konstanten für das erste Gebiet sich auf annähernd 0·25 schätzen lassen. Nun bedingt das in der Orthostelle befindliche Hydroxyl bei der Benzoësäure eine Vergrösserung der Konstanten auf das 17 fache. Nimmt man, was von der Wahrheit nicht weit abweichen wird, für Terephtalsäure gleichen Einfluss an, so wird die Konstante derselben auf 0·014 bis 0·015 zu schätzen sein. Der Wert ist etwas mehr als doppelt so gross, als der der Benzoësäure, 0·0060. Der Einfluss ist somit noch geringer, als von der Metastelle, was gleichfalls den Verhältnissen der Chlorbenzoësäuren entspricht. Doch bedingt das Para-Carboxyl nicht, wie Hydroxyl an derselben Stelle, eine Schwächung der Säure, sondern eine, wenn auch unerhebliche Verstärkung, die etwa dem Verhältnis zwischen Valerian- und Adipinsäure entspricht.

33. Abkömmlinge der Phtalsäure. Die Berechnung meiner älteren Messungen an den beiden Nitrophtalsäuren ergiebt folgende Zahlen:

Tab. 163*. α-Nitrophtalsäure, $C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 125 | 35·5 | 1·22 |
| 32 | 164 | 46·6 | 1·27 |
| 64 | 203 | 57·7 | 1·22 |
| 128 | 244 | 69·3 | 1·22 |
| 256 | 283 | 80·0 | 1·25 |
| 512 | 314 | 89·2 | 1·44 |
| 1024 | 342 | 97·2 | — |
| 2048 | 367 | — | — |

$K = 1·22$

Tab. 164*. β-Nitrophtalsäure, $C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 16 | 90·7 | 25·8 | 0·56 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 124 | 35·3 | 0·60 |
| 64 | 162 | 46·1 | 0·62 |
| 128 | 203 | 57·7 | 0·61 |
| 256 | 144 | 69·3 | 0·61 |
| 512 | 282 | 80·2 | 0·63 |
| 1024 | 315 | 89·6 | 0·75 |
| 2048 | 347 | — | — |

$K = 0·60$

Die Konstante der Phtalsäure ist durch den Eintritt der Nitrogruppe auf das zehn-, resp. fünffache erhöht worden. In der $\alpha$-Nitrophtalsäure befindet sich das Nitryl in der Orthostelle in Bezug auf das eine Carboxyl, ein Verhältnis, das bei der Benzoësäure eine Steigerung der Konstanten auf den hundertfachen Wert bewirkt. Die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Substituenten, Carboxyl und Nitryl, beeinträchtigt somit auffälligerweise ihre Wirkung im höchsten Grade. Bei der $\beta$-Nitrophtalsäure dagegen, welche die Nitrogruppe in der Metastelle zu einem, in der Parastelle zum anderen Carboxyl enthält, stimmt der Einfluss derselben numerisch mit dem an der Benzoësäure ziemlich nahe überein; *m*- und *p*-Nitrobenzoësäure haben eine 5·7, resp. 6·6mal grössere Konstante, als ihre Muttersubstanz.

Von Schuchardt habe ich eine Chlorphtalsäure bezogen, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisieren ergab:

Tab. 165. Chlorphtalsäure, $C^6H^3Cl(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 356.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 259 | 72·3 | 3·0 |
| 128 | 301 | 84·9 | 3·7 |
| 156 | 345 | 97·3 | — |
| 512 | 392 | — | — |
| 1024 | 446 | — | — |
| 2048 | 506 | — | — |

$K = 2·5$

Die Chlorphtalsäure befindet sich innerhalb der untersuchten Verdünnungen bereits im zweiten Stadium der Dissociation, so dass sich die Konstante nur mehr schätzen lässt. Dieselbe ist etwa 20mal grösser, als die der Phtalsäure, was sehr nahe dem Verhältnis zwischen Benzoësäure und *o*-Chlorbenzoësäure, 22, entspricht. Die Substanz wird dadurch als *o*-Chlorphtalsäure charakterisiert, in Übereinstimmung mit ihrer wahrscheinlichen Darstellung aus $\alpha$-Chlornaphtalin. Um so auffälliger wird das oben erwähnte Verhalten der $\alpha$-Nitrophtalsäure.

Andere Abkömmlinge der Phtalsäure werden durch Substitution in

einem Carboxyl erhalten. Nach den Angaben von O. Aschan[1]) stellte ich Phtalaminsäure aus Phtalimid her, und erhielt:

Tab. 166. Phtalaminsäure, $C^6H^4(CONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 353$.

| $v$ | $\mu$ | $100m$ | $100k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 24·20 | 6·88 | 0·0159 |
| 64 | 33·99 | 9·62 | 0·0160 |
| 128 | 47·06 | 13·33 | 0·0160 |
| 256 | 64·83 | 18·37 | 0·0161 |
| 512 | 88·07 | 24·95 | 0·0162 |
| 1024 | 116·6 | 33·05 | 0·0159 |

$K = 0{\cdot}0160$

Auch an dieser Säure lässt sich der bedeutende Einfluss der in der Orthostelle eintretenden Substituenten erkennen; die Konstante die Phtalsäure ist durch das Amid auf den 7·5ten Teil heruntergegangen. Doch ist die Säure immerhin noch 2·7 mal stärker, als die Benzoësäure.

Mit Phtalanilsäure erhielt ich schwankende Zahlen; die Ursache davon habe ich noch nicht aufgesucht.

Nach den Angaben von Piutti hergestellte Phtalursäure ergab:

Tab. 167. Phtalursäure, $C^6H^4(CONHCONH^2)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 44·27 | 12·65 | 0·0287 |
| 128 | 61·44 | 17·58 | 0·0293 |
| 256 | 83·36 | 23·90 | 0·0290 |
| 512 | 111·7 | 31·95 | 0·0293 |
| 1024 | 145·0 | 41·50 | 0·0288 |

$K = 0{\cdot}0290$

Die Konstante ist, wie sich voraussehen liess, kleiner als die der Phtalsäure, dagegen aber grösser, als die der Phtalaminsäure; das Verhältnis zur ersteren ist 1:4·2. In der Bernsteinsäure bedingt die entsprechende Substitution ein Verhältnis von 1:2·2, der Einfluss ist also, wie immer, grösser bei der Phtalsäure, gleichgültig ob er in einer Verminderung oder in einer Vermehrung der sauren Eigenschaften besteht.

34. Maleïn- und Fumarsäure. Schon in meiner älteren Abhandlung habe ich die grosse Verschiedenheit zwischen den Leitfähigkeiten der Maleïn- und der Fumarsäure hervorgehoben. Neuere Messungen bestätigen die früheren Beobachtungen.

---

[1]) Ber. 19, 1401. 1886.

Tab. 168. Maleïnsäure, $C^2H^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 168 | 47·0 | 1·30 |
| 64 | 205 | 57·4 | 1·21 |
| 128 | 245 | 68·5 | 1·16 |
| 256 | 282 | 78·8 | 1·14 |
| 512 | 312 | 87·1 | 1·15 |
| 1024 | 331 | 92·8 | 1·17 |
| 2048 | 350 | 98·2 | — |

$K = 1·17$

Die Werte für $K$ zeigen bei der Maleïnsäure einen eigentümlichen Gang, indem sie zuerst abnehmen, um dann nahezu konstant zu werden. Die Leitfähigkeit nach Art der einbasischen Säuren bleibt ungewöhnlich lange bestehen; noch bei einer primären Dissociation von 90 % wird die Dissociationsgleichung nahezu erfüllt.

Tab. 169. Fumarsäure, $C^2H^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 357$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 56·4 | 15·8 | 0·093 |
| 64 | 77·4 | 21·7 | 0·094 |
| 128 | 104·5 | 29·3 | 0·095 |
| 256 | 139·0 | 39·0 | 0·097 |
| 512 | 179·5 | 50·3 | 0·099 |
| 1024 | 228·0 | 63·9 | 0·110 |
| 2048 | 280·2 | 78·5 | 0·140 |

$K = 0·093$

Die Konstante der Fumarsäure ist 12 mal kleiner als die der Maleïnsäure, und die Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms beginnt, wie gewöhnlich bei zweibasischen Säuren, wenn etwas mehr als 50 % dissociiert sind, deutlich zu werden.

Ich habe in meiner früheren Abhandlung diese damals schätzungsweise festgestellten Beziehungen zu gunsten der von Fittig vorgeschlagenen Formeln beider Säuren gedeutet, indem ich die Voraussetzung machte, dass das auffällige Zurücktreten des zweiten Carboxyls in der Maleïnsäure in einer unsymmetrischen Konstitution derselben ihren Grund habe. Nach den inzwischen gemachten Erfahrungen kann die Voraussetzung nicht mehr als unbedingt gültig angesehen werden. Phtalsäure, deren symmetrische Konstitution ausser Zweifel steht, zeigt erst bei 75 % Dissociation ein Ansteigen der Werte und das gleiche gilt für die ebenfalls symmetrische Malonsäure und Benzalmalonsäure.

Eine andere Auffassung der Isomerieverhältnisse beider Säuren ist

von van't Hoff begründet, und von Wislicenus durch eigene Betrachtungen in weitem Umfange mit den Thatsachen im Einklange gefunden worden. Nach diesen Forschern sind beide Säuren räumlich isomer und entsprechen folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

Maleïnsäure Fumarsäure

Mit dieser Anschauung steht im Einklange, dass die Maleïnsäure, entsprechend der viel grösseren Nähe ihrer Carboxyle, so sehr viel stärker ist, als Fumarsäure. Die Ursache des verschiedenen Einflusses der Verdünnung auf beide Säuren bleibt hier, wie in anderen Fällen, noch aufzuklären.

Noch weit stärker, als Maleïnsäure ist die durch Bromwasserstoffabspaltung aus der symmetrischen Bibrombernsteinsäure entstehende Brommaleïnsäure. Ein von mir dargestelltes Präparat ergab:

Tab. 170. Monobrommaleïnsäure, $C^2HBr(COOH)^2$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 16 | 238 |
| 32 | 263 |
| 64 | 290 |
| 128 | 312 |
| 256 | 330 |
| 512 | 345 |
| 1024 | 355 |
| 2048 | 367 |

Die Säure ist dem ersten Maximum so nahe, dass eine Konstante sich nicht berechnen lässt. Entzieht man der Säure weiter Bromwasserstoff, so entsteht Acetylenbicarbonsäure, deren Leitfähigkeit noch grösser ist, als die der Brommaleïnsäure. Die merkwürdige Thatsache, dass ein Stoff durch Entziehung von Halogenwasserstoff sauere Eigenschaften annehmen kann, ist schon früher bei Gelegenheit der $\beta$-Chlorcroton- und Tetrolsäure (S. 246) erwähnt worden. Sie ist indessen nicht allein auf den Übergang der doppelten zur dreifachen Bindung beschränkt, denn auch die Bibrombernsteinsäure leitet weniger gut, als die Monobrommaleïnsäure.

Tab. 171. Acetylenbicarbonsäure, $C^2(COOH)^2$.

| | |
|---|---|
| 64 | 467 |
| 128 | 525 |
| 256 | 592 |
| 512 | 656 |
| 1024 | 721 |
| 2048 | 773 |

Die Leitfähigkeit der Acetylenbicarbonsäure kommt der der Schwefelsäure nahe. Es zeigt sich hier die eminent basische Natur des Wasserstoffs in besonders deutlicher Weise. Aus der Bernsteinsäure, die so schwach ist, dass ihr neutrales Ammoniaksalz auf dem Wasserbade die Hälfte seiner Basis verliert, entsteht durch Wegnahme von vier Wasserstoffatomen eine Säure, die sich den stärksten anorganischen Säuren unmittelbar an die Seite stellt.

35. Die Brenzcitronensäuren. Nach den Auseinandersetzungen von Wislicenus[1]) sind Citracon- und Mesaconsäure in derselben Weise räumlich isomer, wie Maleïn- und Fumarsäure:

$$\begin{array}{c} CH^3-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} HOOC-C-CH^3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

Citraconsäure Mesaconsäure

Tab. 172. Citraconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,k$ | $100\,m$ |
|---|---|---|---|
| 68·3 | 135·0 | 38·1 | 0·344 |
| 136·5 | 172·2 | 48·6 | 0·337 |
| 273 | 214·0 | 60·3 | 0·335 |
| 546 | 253·2 | 71·4 | 0·327 |
| 1092 | 288·0 | 81·2 | 0·321 |
| 2184 | 315·3 | 88·8 | 0·344 |

$K = 0·340$

Die Konstante ist etwa ein Drittel von der der Maleïnsäure, das eingetretene Methyl übt also einen ziemlich erheblichen Einfluss, der indessen kleiner ist, als es ihn in der Ameisensäure beim Übergang in Essigsäure bethätigt.

Tab. 173. Mesaconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 47·95 | 63·0 | 17·7 | 0·0704 |
| 95·9 | 85·0 | 24·0 | 0·0790 |
| 191·8 | 113·6 | 32·0 | 0·0788 |
| 383·6 | 148·5 | 41·9 | 0·0788 |
| 767·2 | 189·6 | 53·4 | 0·0798 |
| 1534·2 | 235·4 | 66·4 | 0·0856 |
| 3068·4 | 279·1 | 78·7 | 0·0948 |

$K = 0·0790$

Die Konstante der Mesaconsäure, 0·079, ist nur wenig kleiner, als die der Fumarsäure, 0·090. Nach den oben angegebenen Formeln war

[1]) Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 37. 1887.

ein solches Verhältnis nicht vorauszusehen, weil gerade bei der Mesaconsäure das Methyl, welches beide Säuren schwächer gemacht hat, als ihre niederen Homologen, sich in viel unmittelbarerer Nähe des einen Carboxyls befindet, als bei der Citraconsäure. Es wäre somit eher zu erwarten gewesen, dass die Schwächung bei dieser viel weniger betragen müsse, als bei der Mesaconsäure. Doch möchte ich auf diesen Widerspruch noch kein grosses Gewicht legen. Denn die Wirkungsweise der substituierenden Elemente und Radikale ist so mannigfaltig, dass zur Zeit Schlüsse aus diesen Verhältnissen nur innerhalb engerer Gruppen analoger Stoffe sich mit Sicherheit ziehen lassen.

Beachtung verdient, dass in Bezug auf das Verhalten bei steigender Verdünnung die Citracon- und Mesaconsäure mit der Maleïn- und Fumarsäure die grösste Ähnlichkeit zeigen. Erstere zeigt keinerlei Zunahme der Konstanten bis zu $m = 0{\cdot}9$ hinauf, während die zweite, wie gewöhnlich zweibasische Säuren von $m = 0{\cdot}5$ ab, die Mitwirkung des zweiten Carboxyls erkennen lässt.

Der dritten isomeren Verbindung kommt die Formel

$$\begin{array}{l} CH^2 = C - COOH \\ \qquad\;\; | \\ H^2C - COOH \end{array}$$

einer Methylenbernsteinsäure zu. Die Leitfähigkeit ist derselben entsprechend sehr gering.

Tab. 174. Itaconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 11·11 | 12·82 | 3·61 | 0·0121 |
| 22·22 | 17·85 | 5·63 | 0·0120 |
| 44·44 | 25·18 | 7·07 | 0·0121 |
| 88·89 | 34·80 | 9·81 | 0·0120 |
| 177·8 | 48·00 | 13·52 | 0·0119 |
| 355·6 | 64·88 | 18·30 | 0·0115 |
| 711·1 | 87·31 | 24·60 | 0·0113 |
| 1422 | 115·9 | 32·70 | 0·0116 |

$K = 0{\cdot}0120$

Die Konstante der Bernsteinsäure ist 0·00665, die der Itaconsäure ist somit weniger als doppelt so gross. Es macht, wie man sieht, einen sehr grossen Unterschied, ob die Doppelbindung zwischen den mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatomen stattfindet oder nicht; im ersten Falle ist die gegenseitige Einwirkung der Carboxyle ganz erheblich kräftiger, als im zweiten.

36. Thiophensäuren und Verwandtes. Als vor drei Jahren die Konstitution der Carbonsäuren des Thiophens noch zweifelhaft war, gab

ich dem Entdecker derselben, V. Meyer, gegenüber der Überzeugung Ausdruck, dass sich die Frage durch Messung der Leitfähigkeiten der Säuren sehr sicher entscheiden lasse: diejenige Säure, deren Carboxyl dem Schwefelatom benachbart ist, muss viel stärker sein, als die isomere Verbindung. In entgegenkommender Weise stellte mir derselbe Proben der damals $\alpha$- und $\beta$-Thiophensäure genannten Stoffe zur Verfügung, die ich mit folgenden Ergebnissen untersuchte.

Tab. 175. $\alpha$-Thiophensäure[1]), $C^4H^3S.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 42·9 | 11·95 | 0·0254 |
| 128 | 58·8 | 16·37 | 0·0251 |
| 256 | 79·8 | 22·21 | 0·0248 |
| 512 | 105·8 | 29·50 | 0·0241 |
| 1024 | 136·5 | 38·07 | 0·0229 |

Tab. 176. $\beta$-Thiophensäure[1]), $C^4H^3S.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 46·9 | 13·07 | 0·0307 |
| 128 | 64·2 | 17·91 | 0·0305 |
| 256 | 86·7 | 24·15 | 0·0300 |
| 512 | 115·1 | 32·10 | 0·0297 |
| 1024 | 150·2 | 42·11 | 0·0300 |

$K = 0·0302$

Wie zu erwarten war, sind beide Säuren infolge der Wirkung des Schwefels bedeutend stärker, als Benzoësäure ($K = 0·0060$). Der Unterschied der Leitfähigkeiten aber ist weit geringer, als man erwarten durfte, und ich musste dem Entdecker mitteilen, die Beobachtungen entsprächen so wenig meinen Voraussetzungen, dass ich keine Schlüsse zu ziehen mich berechtigt sähe; eine Veröffentlichung der Zahlen unterblieb daher.

Inzwischen[2]) hat sich bekanntlich die Angelegenheit so aufgeklärt, dass der früher $\beta$-Thiophensäure genannte Stoff die eigentliche $\alpha$-Thiophensäure $\underset{S}{\bigtriangledown}COOH$ ist, während die frühere $\alpha$-Säure sich als ein Gemenge beider Isomeren herausgestellt hat. Wäre ich zu jener Zeit schon im Besitz der rationellen Verdünnungsformel gewesen, so hätte ich sogar aus der Abnahme der Konstanten, welche die Tab. 175 erkennen lässt, den Schluss ziehen können, dass ein Gemenge vorliegt.

[1]) Alte Bezeichnung.

[2]) L. A. **236**, 200. 1887.

Die früher sogenannte $\gamma$-Säure habe ich noch nicht in Händen gehabt; dass sie aber unzweifelhaft schwächer ist, als die wahre $\alpha$-Säure, geht aus den kleineren Werten der Tab. 175 gegenüber denen der Tab. 176 hervor, denn die wahren Werte der Leitfähigkeit können nur noch kleiner sein, als die Zahlen der Tab. 175. Somit bestätigt sich die oben gemachte Voraussetzung über die Beziehung zwischen der Konstitution und der Leitfähigkeit der Thiophencarbonsäuren.

Im Anschluss an die Thiophensäuren teile ich meine Messungsergebnisse an Brenzschleimsäure, $C^4H^3O.COOH$, mit. Das untersuchte Präparat war von mir aus Furfurol und Kali dargestellt und durch langsame Sublimation in vollkommen reinem Zustande erhalten worden.

Tab. 177. Brenzschleimsäure, $C^4H^3O.COOH$.

$\mu_\infty = 359$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 36·11 | 10·05 | 0·0702 |
| 32 | 50·48 | 14·07 | 0·0721 |
| 64 | 69·09 | 19·27 | 0·0720 |
| 128 | 93·27 | 26·00 | 0·0714 |
| 256 | 112·9 | 34·25 | 0·0697 |
| 512 | 158·7 | 44·22 | 0·0684 |
| 1024 | 202·0 | 56·35 | 0·0710 |

$K = 0·0707$

Die Konstante der Brenzschleimsäure ist doppelt so gross, wie die der (wahren) $\alpha$-Thiophensäure. Dies Verhalten ist unerwartet, da im allgemeinen Schwefel negativer ist, als Sauerstoff.

Aus der grossen Leitfähigkeit der Brenzschleimsäure, welche der der Salicylsäure ($K = 0·102$) nahe kommt, lässt sich mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sie die $\alpha$-Carbonsäure des Furfurans ist und demgemäss die Struktur (Fünfring mit $O$) $COOH$ besitzt.

37. Monocarbonsäuren des Pyridins. Die Untersuchung dieser interessanten Körpergruppe ist mir durch die entgegenkommende Güte mehrerer Fachgenossen in weitem Umfange möglich geworden; besonderen Dank schulde ich Hantzsch, Skraup und Weidel.

Tab. 178. Picolinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ (Weidel) | $\mu$ (Skraup) | 100 $m$ (Mittel | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 64 | 6·46 | 6·59 | 1·83 | 0·000532 |
| 128 | 8·77 | 8·92 | 2·48 | 0·000493 |

| $v$ | $\mu$ (Weidel | $\mu$ (Skraup) | 100 $m$ (Mittel) | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 256 | 11·99 | 12·03 | 3·37 | 0·000458 |
| 512 | 16·23 | 16·09 | 4·53 | 0·000420 |
| 1024 | 21·97 | 21·35 | 6·07 | 0·000383 |

$K = 0·0003$

Gleich der erste Stoff dieser an Rätseln reichen Körpergruppe bringt ein Problem. Die Werte der letzten Spalte zeigen sich nicht konstant, sie nehmen ab, wie das allgemein bei Gemengen stattfindet. Die Möglichkeit aber, dass ein unreiner Stoff im gewöhnlichen Sinne vorliegt, ist ausgeschlossen, da einerseits mir die Präparate von den genannten Forschern als rein mitgeteilt wurden, andererseits die Messungen an den von Weidel und von Skraup unabhängig erhaltenen Stoffe innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen übereinstimmen. Es bietet sich als wahrscheinlichste Annahme die dar, dass die bisherige Picolinsäure ein Gemenge von zwei Isomeren ist, welche durch die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht getrennt werden können, ähnlich, wie dies bei den Thiophensäuren beobachtet worden war. Andererseits muss freilich erwogen werden, ob nicht bei der ausgesprochen basischen Natur dieser Säure sich aus je zwei Molekeln derselben ein wirkliches Salz, picolinsaure Picolinsäure, bilden kann, welches seinerseits wie andere Salze elektrolysiert wird. Doch scheint mir die letzte Annahme unwahrscheinlicher, da bei den Amidobenzoësäuren ähnliche Verhältnisse vorliegen, welche aber zu dem entgegengesetzten Verhalten, einer starken Zunahme der Konstanten bei steigender Verdünnung, führen (S. 261); die dort gebildeten Doppelverbindungen scheinen den Salzen nicht unbedingt vergleichbar.

Wie dieses Rätsel sich aber auch in Zukunft lösen mag, so lässt sich doch jetzt das wesentlichste Ergebnis der Bestimmungen, dass nämlich von den drei Isomeren Picolinsäure die schwächste ist, mit Sicherheit aussprechen, da der Unterschied gegen die anderen Säuren weit grösser ist, als die Differenz des grössten und kleinsten der gefundenen $K$-Werte. Dies steht mit den gebräuchlichen Anschauungen über die Konstitution der Pyridincarbonsäuren im Einklang, da man in der Picolinsäure dem Carboxyl die $\alpha$-Stellung in Bezug auf den Stickstoff zuschreibt, letzterer also seinen basischen Einfluss aus nächster Nähe geltend machen kann.

Tab. 179. Nicotinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 14·68 | 14·34 | 4·07 | 0·00135 |
| 256 | 20·84 | 20·30 | 5·76 | 0·00138 |
| 512 | 29·11 | 28·69 | 8·10 | 0·00139 |
| 1024 | 39·90 | 39.31 | 11·10 | 0·00135 |

$K = 0·00137$

Tab. 180. Isonicotinsäure, $C^5H^4N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ (Weidel) | $\mu$ (Skraup) | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 13·01 | 13·07 | 3·66 | 0·00109 |
| 256 | 18·09 | 18·58 | 5·14 | 0·00109 |
| 542 | 25·36 | 26·21 | 7·25 | 0·00111 |
| 1024 | 35·04 | 35·98 | 9·95 | 0·00107 |

$K = 0·00109$

Die beiden anderen Monocarbonsäuren des Pyridins zeigen die oben erwähnte Anomalie nicht und sind beide erheblich (drei- bis viermal) stärker, als Picolinsäure. In beiden wird indessen noch das Carboxyl vom Stickstoff erheblich beeinflusst, da die Konstante noch bedeutend kleiner bleibt, als die der Benzoësäure ($K = 0·0060$) ist.

Der Nicotinsäure kommt die Formel (*COOH*, *N*), der Isonicotinsäure die Formel (*COOH*, *N*) zu. Es ergiebt sich sonach, dass die $\beta$-Stelle, der Metastelle am Benzol entsprechend, der Ort des geringsten Einflusses ist. Gleiches hatte sich bei den Amidobenzoësäuren ergeben. Dagegen fehlt hier die grosse Ähnlichkeit zwischen der Ortho- und der Paraverbindung.

Eine von Weidel erhaltene und (*COOH*, *OH*, *N*) formulierte $\alpha$-Oxynicotinsäure[1]) ergab folgende Zahlen:

Tab. 181. $\alpha$-Oxynicotinsäure (?), $C^5H^3(OH)N.COOH$.

$\mu_\infty = 357$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 9·59 | 2·68 | 0·000576 |
| 256 | 13·25 | 3·72 | 0·000561 |
| 512 | 18·31 | 5·13 | 0·000542 |
| 1024 | 25·13 | 7·05 | 0·000523 |

$K = 0·0005$

Die Säure entsteht aus der $\alpha$-Oxyisocinchomeronsäure, (*COOH*, *COOH*, *OH*, *N*), durch Abspaltung von Kohlensäure, ein Vorgang,

---

[1]) Ihre wässerige Lösung fluoresciert stark blauviolett.

der indessen sehr schwierig, bei 210° und unter Mitwirkung anhydridhaltiger Essigsäure erfolgt.[1]) Von Weidel ist auf Grundlage der von Skraup hervorgehobenen Thatsache, dass die Pyridincarbonsäuren am leichtesten das $\alpha$-Carboxyl abspalten, die obige Formel angenommen worden. Dieselbe steht aber in Widerspruch mit der an allen entsprechenden Oxybenzoësäuren gemachten Erfahrung, dass ein in der Orthostellung eintretendes Hydroxyl die Konstante sehr bedeutend erhöht. Es bleibt hier freilich der Einwand, dass am Pyridin sich diese Verhältnisse anders gestalten können, doch werde ich weiter unten an der $\alpha$-Oxycinchomeronsäure, welche jedenfalls ein Carboxyl dem Hydroxyl benachbart enthält, zeigen, dass in der That durch letzteres ein ähnlich verstärkender Einfluss stattfindet, wie bei den Derivaten der Benzoësäure. Ich komme daher zu dem Ergebnis, dass die vorliegende Säure nicht $\alpha$-Oxynicotinsäure, sondern die zweite der beiden Monocarbonsäuren ist, welche sich aus der $\alpha$-Oxycinchomeronsäure bilden kann, nämlich die $\alpha$-Oxypicolinsäure:

*COOH* *OH*
*N*
. Damit steht die Leitfähigkeit durchaus im Einklange, denn die Säure ist, entsprechend der Metastellung zwischen Carboxyl und Hydroxyl, nur wenig stärker, als die Picolinsäure. Und auch die eigentümliche Abnahme der Konstanten, welche sich dort gezeigt hatte, wiederholt sich hier wieder und giebt zu gleichen Betrachtungen und Vermutungen Anlass. Was endlich die leichte Abspaltung der dem Stickstoff benachbarten Carboxyle betrifft, so ist ein ähnlicher Einfluss des Hydroxyls, vermöge dessen z. B. Salicylsäure ziemlich leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt, gleichfalls bekannt, so dass man von vornherein die Entstehung der einen wie der andern Substanz annehmen konnte.

38. **Dicarbonsäuren des Pyridins.** Von den Dicarbonsäuren des Pyridins habe ich folgende untersuchen können:

1. Lutidinsäure, $\alpha\beta$, von Weidel.
2. Cinchomeronsäure, $\beta\gamma$, von Weidel und Skraup.
3. Isocinchomeronsäure, $\alpha'\beta$, von Weidel.
4. Chinolinsäure, $\alpha\beta$, von Skraup.
5. Pyridindicarbonsäure, $\beta\beta'$, von Skraup.

Für die Bezeichnung der Stellen, an denen das Carboxyl eingetreten ist, gilt das Schema

$\gamma$
$\beta'$ $\beta$
$\alpha'$ $\alpha$
$N$
.

[1]) Weidel, Monatsh. 7, 295. 1886.

Tab. 182. Lutidinsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\gamma)$.

$\mu_\infty = 355.$

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 203·1 | 57·3 | 0·60 |
| 256 | 243·1 | 68·6 | 0·59 |
| 512 | 277·7 | 78·2 | 0·55 |
| 1024 | 304·7 | 85·8 | — |
| 2048 | 322·8 | 90·0 | — |

$K = 0·60$

Tab. 183. Cinchomeronsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\beta\gamma)$.

$\mu_\infty = 355.$

| $v$ | $\mu$ (Weidel) | $\mu$ (Skraup) | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|---|
| 128 | 143·1 | 141·5 | 40·1 | 0·209 |
| 256 | 181·9 | 178·8 | 50·8 | 0·205 |
| 512 | 223·3 | 219·7 | 62·4 | 0·203 |
| 1024 | 262·5 | 257·2 | 73·2 | 0·196 |
| 2048 | 293·6 | 287·2 | 81·9 | — |

$K = 0·21$

Tab. 184. Isocinchomeronsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\beta')$.

$\mu_\infty = 355.$

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 182·9 | 51·5 | 0·427 |
| 256 | 222·8 | 62·6 | 0·409 |
| 512 | 261·4 | 73·7 | 0·406 |
| 1024 | 293·8 | 82·8 | 0·389 |
| 2048 | 314·9 | 88·7 | — |

$K = 0·43$

Tab. 185. Chinolinsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\alpha\beta)$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 125·5 | 35·4 | 0·303 |
| 128 | 162·2 | 45·7 | 0·300 |
| 256 | 202·9 | 57·2 | 0·299 |
| 512 | 241·7 | 68·1 | 0·284 |
| 1024 | 276·2 | 77·8 | — |
| 2048 | 300·3 | 84·6 | — |

$K = 0·30$

Tab. 186. $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure, $C^5H^3N(COOH)^2(\beta\beta')$.

$\mu_\infty = 355.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 161·4 | 45·5 | 0·148 |
| 512 | 203·2 | 57·3 | 0·150 |
| 1024 | 245·1 | 69·2 | 0·150 |
| 2048 | 281·3 | 79·4 | 0·149 |

$K = 0·15$

Die Messungen an den hier verzeichneten Säuren habe ich noch sämtlich in Riga, also mit nicht ammoniakfreiem Wasser ausgeführt, wodurch die Abnahme der $K$-Werte ihre Erklärung findet. Die Konstanten sind dadurch etwas unsicher, doch ist ihre Vergleichbarkeit untereinander und mit den früheren Zahlen keineswegs gefährdet.

Was zunächst an den Säuren auffällt, ist die ungemeine Höhe der Konstanten. Alle übertreffen die stärkste Dicarbonsäure des Benzols, die Phtalsäure, deren Konstante nur 0·121 ist. Ferner ist die Reihenfolge ganz ungewöhnlich. Die stärksten Dicarbonsäuren sind im Gegensatz zu den Monocarbonsäuren diejenigen, welche Carboxyl in der $\alpha$-Stellung, also neben dem Stickstoff enthalten. Die Reihenfolge ist: Lutidinsäure ($\alpha\gamma$), Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$) und Chinolinsäure ($\alpha\beta$). Die beiden letzteren enthalten die Carboxyle in derselben Entfernung von Stickstoff; sie sind trotzdem sehr verschieden, aber merkwürdigerweise ist die Chinolinsäure mit benachbarten Carboxylen schwächer, als Isocinchomeronsäure, deren Carboxyle in der Parastellung stehen.

Von den beiden übrigen Säuren ist die Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$) stärker, als die Pyridindicarbonsäure ($\beta\beta'$). Ob die Ursache davon die benachbarte Stellung der Carboxyle in der ersten Säure, oder das Vorhandensein eines $\gamma$-Carboxyls ist, will ich nicht entscheiden.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich sonach dahin zusammenfassen, dass bei den Dicarbonsäuren des Pyridins die $\alpha$-Stellung des Carboxyls die stärksten, die $\beta$-Stellung die schwächsten Säuren ergiebt; die $\gamma$-Stellung liegt in der Mitte.

Im Anschluss an die eben besprochenen Stoffe sollen noch einige ihrer Abkömmlinge besprochen werden. Eine von Weidel erhaltene Oxycinchomeronsäure von der Konstitution $COOH$ [Pyridinring mit $COOH$, $OH$, $N$] ergab[1]):

Tab. 187. Oxycinchomeronsäure, $C^5H^2(OH)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 126 | 264 | 74·4 | 1·69 |
| 256 | 296 | 83·4 | 1·64 |
| 512 | 320 | 90·2 | 1·62 |
| 1024 | 337 | 94·9 | 1·72 |
| 2048 | 347 | 97·8 | — |

$K = 1·67$

[1]) Die Lösung fluoresciert blau.

Die Konstante der Cinchomeronsäure ist 0·21; durch den Eintritt des Hydroxyls in der Orthostelle neben einem Carboxyl ist die Dissociationskonstante auf den 8fachen Wert gewachsen. Die Zahl ist kleiner, als der entsprechende Faktor 17 bei der Benzoësäure, beweist aber doch, dass auch am Pyridinkern ein Orthohydroxyl erheblich verstärkend wirkt. Es ist dies die oben (S. 388) vorausgenommene Bestätigung des dort gezogenen Schlusses, dass die aus $\alpha$-Oxycinchomeronsäure durch Kohlensäureabspaltung entstehende Säure nicht Oxynicotin-, sondern $\alpha'$-Oxypicolinsäure ist.

Von Hantzsch war mir eine Anzahl methylierter Di- und Tricarbonsäuren des Pyridins gegeben worden. Erstere waren sämtlich Abkömmlinge der $\beta\beta'$-Pyridincarbonsäure.

Tab. 188. $\alpha$-Methylpyridindicarbonsäure, $C^5H^2(CH^3)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 353$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 138·6 | 39·3 | 0·199 |
| 256 | 177·8 | 50·4 | 0·200 |
| 512 | 221·6 | 62·8 | 0·207 |
| 1024 | 264·4 | 75·0 | 0·220 |
| 2048 | 288·9 | 81·8 | — |

$K = 0·20$

Die $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure hat $K = 0·15$; durch den Eintritt des Methyls an der $\alpha$-Stelle ist somit die Säure etwas stärker geworden.

Eine Dimethylpyridindicarbonsäure, in welcher die beiden Methylgruppen die Stellen $\alpha$ und $\alpha'$ einnehmen, war mir von Skraup gegeben worden, der sie von Hantzsch erhalten hatte.

Tab. 189. $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 168·5 | 47·9 | 0·344 |
| 256 | 209·9 | 59·7 | 0·345 |
| 512 | 252·9 | 71·9 | 0·359 |
| 1024 | 288·5 | 82·0 | 0·365 |
| 2048 | 306·4 | 87·1 | — |

$K = 0·34$

Das zweite, an der $\alpha'$-Stelle eingetretene Methyl hat die Säure weiterhin verstärkt, und zwar in grösserem Verhältnis, als das erste Methyl es that. Der erste Faktor ist 1·3, der zweite ist 1·7.

Eine zweite Dimethylpyridindicarbonsäure, welche ich von Hantzsch erhalten hatte, enthält ein Methyl in der $\alpha$-, das zweite in der $\gamma$-Stellung. Sie ist stärker, als die isomere $\alpha\alpha'$-Verbindung.

Tab. 190. $\alpha\gamma$-Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 197 | 56·0 | 0·55 |
| 256 | 237 | 67·4 | 0·54 |
| 512 | 271 | 77·0 | 0·50 |
| 1024 | 296 | 84·2 | — |
| 2048 | 310 | 88·1 | — |

$K = 0{\cdot}55$

Das Verhältnis zur $\alpha$-Methylpyridincarbonsäure ist 1 : 2·7, also viel grösser, als bei der $\alpha\alpha'$-Verbindung. Die Konstante der $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure ist durch diese beiden Methylgruppen auf ihren 3·6 fachen Wert gebracht worden.

39. Polycarbonsäuren des Pyridins. Dieselben Beziehungen, wie die oben auseinandergesetzten, finden sich an den Tricarbonsäuren des Pyridins wieder, von denen ich gleichfalls Proben von Skraup, Hantzsch und Weidel erhalten hatte.

Tab. 191. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\alpha\beta\gamma)$.

| $v$ | $\mu$ (Weidel) | $\mu$ (Skraup) |
|---|---|---|
| 64 | 237 | — |
| 128 | 284 | 289 |
| 256 | 333 | 337 |
| 512 | 385 | 387 |
| 1024 | 441 | 438 |
| 2048 | 498 | 494 |
| 4096 | 547 | 541 |

Bei den Tricarbonsäuren ist eine Berechnung der Konstanten ausgeschlossen, wenn sie, wie im vorliegenden Falle, so gute Leiter sind.

Tab. 192. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\alpha\beta\beta')$.

| $v$ | $\mu$ (Skraup) | $\mu$ (Hantzsch) |
|---|---|---|
| 128 | 277 | 277 |
| 256 | 327 | 328 |
| 512 | 381 | 383 |
| 1024 | 439 | 440 |
| 2048 | 499 | 502 |
| 4096 | 556 | 560 |

Tab. 193. Pyridintricarbonsäure, $C^5H^2N(COOH)^3(\beta\gamma\beta')$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 128 | 233 |
| 256 | 278 |
| 512 | 323 |
| 1024 | 371 |
| 2048 | 417 |
| 4096 | 466 |

Die ($\beta\gamma\beta'$)-Säure habe ich von Hantzsch erhalten.

Die bei den Dicarbonsäuren gefundenen Beziehungen wiederholen sich hier. Die Säuren, welche ein $\alpha$-Carboxyl enthalten, sind die stärkeren, und unter ihnen ist wieder die mit einem $\gamma$-Carboxyl der mit einem $\beta$-Carboxyl überlegen. Die schwächste ist die ($\beta\gamma\beta'$)-Säure; sie ist indessen immer noch stärker, als alle Dicarbonsäuren.

Von Hantzsch habe ich endlich noch eine Tetracarbonsäure $\alpha\beta\gamma\beta'$ und die Pentacarbonsäure des Pyridins erhalten.

Tab. 194. Pyridintetracarbonsäure, $C^5HN(COOH)^4(\alpha\beta\gamma\beta')$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 256 | 466 |
| 512 | 531 |
| 1024 | 590 |
| 2048 | 647 |
| 4096 | 692 |

Tab. 195. Pyridinpentacarbonsäure, $C^5N(COOH)^5$.

| | |
|---|---|
| 256 | 610 |
| 512 | 685 |
| 1024 | 763 |
| 2048 | 834 |
| 4096 | 903 |

Wie zu erwarten war, lässt die Ansammlung der Carboxyle die Säuren sehr stark werden. Von dem Maximum der fünfbasischen Säuren, welches bei 1750 bis 1800 liegt, ist indessen die Pentacarbonsäure noch weit entfernt.

In Bezug auf den Einfluss vorhandener Methylgruppen lassen sich gleichfalls dieselben Beziehungen wiedererkennen, wie sie bei den Dicarbonsäuren beobachtet wurden. Die beiden nachstehenden Säuren habe ich von Hantzsch erhalten.

Tab. 196. $\alpha'$-Methylpyridintricarbonsäure, $C^5H(CH^3)N(COOH)^3$.

| $v$ | $\mu$ | Pyridintricarbons. $\alpha\beta\beta'$ |
|---|---|---|
| 128 | 285 | 277 |
| 256 | 343 | 328 |
| 512 | 405 | 383 |
| 1024 | 468 | 440 |
| 2048 | 532 | 502 |
| 4096 | 590 | 560 |

Tab. 197. $\gamma$-Methylpyridintricarbonsäure, $C^5H(CH^3)N(COOH)^3$.

| | |
|---|---|
| 128 | 343 |
| 256 | 408 |
| 512 | 496 |
| 1024 | 538 |
| 2048 | 590 |
| 4096 | 622 |

Beide Säuren sind Abkömmlinge der $\alpha\beta\beta'$-Pyridintricarbonsäure. Sie erweisen sich beide stärker als diese, und zwar wirkt wiederum das an der $\gamma$-Stelle eingetretene Methyl bedeutend stärker, als von der $\alpha$-Stelle aus.

Der eigentümliche Gegensatz, in welchem die Verhältnisse der Pyridincarbonsäuren zu den anderen untersuchten Stoffen stehen, zeigt sich weiter beim Eintritt des Phenyls. Von Hantzsch habe ich ein Phenyllutidindicarbonsäure (Ring mit $C^6H^5$ oben, $COOH$ und $COOH$, $CH^3$ und $CH^3$, $N$ unten) erhalten, welche im Gegensatz zu allen Analogien nicht nur weit schwächer ist, als die Lutidindicarbonsäure, sondern selbst als die $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure, welche ihrerseits die schwächste aller Dicarbonsäuren ist.

Tab. 198. Phenyllutidindicarbonsäure, $C^5(CH^3)^2C^6H^5)N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 76·9 | 21·9 | 0·0120 |
| 1024 | 101·4 | 29·0 | 0·0116 |
| 2048 | 134·1 | 38·4 | 0·0117 |

$K = 0·012$

Die Konstante der $\beta\beta'$-Dicarbonsäure ist 0·15, die der Lutidindicarbonsäure ist 0·34. Der Eintritt der negativen Phenylgruppe hat eine Verkleinerung der Konstanten auf etwa ein Dreissigstel ihres Wertes hervorgebracht. Es müssen ganz ungewöhnliche Verhältnisse am Pyridinkern obwalten, welche diese unerwarteten Einflüsse zum Vorschein kommen lassen.

Der saure Äthylester dieser Säure, welchen ich ebenfalls von Hantzsch erhalten habe, leitet schlechter, als die Säure selbst, was zu erwarten war. Die Konstante zeigt eine beträchtliche Abnahme, der Stoff ist daher wohl nicht als völlig rein anzusehen.

Tab. 199. Phenyllutidindicarbonäthylestersäure.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 27·58 | 7·88 | 0·0053 |
| 256 | 37·01 | 10·57 | 0·0049 |
| 512 | 49·15 | 14·05 | 0·0045 |
| 1024 | 65·98 | 18·86 | 0·0043 |

$K = 0·004$

40. Chinolincarbonsäuren und Verwandtes. Von Weidel dargestellte Chinaldinsäure, (Doppelring mit $COOH$, $N$), ergab:

Tab. 200. Chinaldinsäure, $C^9H^6N.COOH$.

$\mu_\infty = 355$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 13·87 | 3·94 | 0·00126 |
| 256 | 19·14 | 5·44 | 0·00122 |
| 512 | 26·01 | 7·40 | 0·00116 |
| 1024 | 34·80 | 9·89 | 0·00106 |

$K = 0·0012$

Die Säure ist der Picolinsäure ($K = 0·0003$) zu vergleichen. Sie ist stärker, als diese, ebenso wie $\alpha$-Naphtoësäure stärker ist, als Benzoësäure. Die bei der Picolinsäure beobachtete Abnahme der Konstanten ist, wenn auch in viel geringerem Grade, gleichfalls zu erkennen.

Die der Isonicotinsäure analoge Cinchoninsäure habe ich gleichfalls von Weidel erhalten.

Tab. 201. Cinchoninsäure.

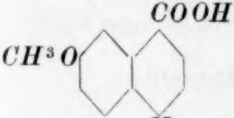
$\mu_\infty = 355$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 9·94 | 2·82 | 0·00127 |
| 128 | 13·89 | 3·95 | 0·00127 |
| 256 | 19·40 | 5·51 | 0·00155 |
| 512 | 27·04 | 7·68 | 0·00125 |
| 1024 | 37·22 | 10·58 | 0·00123 |

$K = 0·0013$

Cinchoninsäure, (COOH … N) ist stärker, als Chinaldinsäure, ebenso wie Picolinsäure stärker ist, als Isonicotinsäure. Doch ist im Falle der Pyridinmonocarbonsäuren der Unterschied ziemlich bedeutend, während er hier sehr gering ist.

Als Abkömmling der Cinchoninsäure wird die Chininsäure,




von Skraup[1]) formuliert; demselben verdanke ich auch das untersuchte Präparat.

Tab. 202. Chininsäure, $C^9H^5(OCH^3)N.COOH$.

$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 17·05 | 4·86 | 0·00097 |

[1]) Monatsh. **4**, 699. 1883.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 23·16 | 6·60 | 0·00091 |
| 1024 | 31·40 | 8·95 | 0·00086 |

$K = 0{\cdot}0009$

Die Leitfähigkeit kommt der der Cinchoninsäure ziemlich nahe, ist aber etwas geringer. Der Einfluss des im Benzolring befindlichen Oxymethyls wirkt also hier schwächend.

Von Skraup habe ich Carbonsäuren des Dipyridyls erhalten. Wie derselbe gezeigt hat,[1]) giebt $m$-Phenylendiamin bei der Chinolinsynthese Phenanthrolin, welches durch Oxydation ähnlich dem Phenanthren bei der Oxydation in eine zweibasische Säure übergeht. Letztere spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab, und giebt eine Dipyridylmonocarbonsäure. Die Konstitution beider Verbindungen ist

N
COOH
N COOH

und

N
N COOH

Tab. 203. Dipyridylmonocarbonsäure, $C^{10}H^{7}N^{2}.COOH$.

$\mu_\infty = 350.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 10·20 | 2·92 | 0·00137 |
| 128 | 15·40 | 4·40 | 0·00158 |
| 256 | 23·05 | 6·59 | 0·00182 |
| 512 | 33·47 | 9·56 | 0·00198 |
| 1024 | 46·76 | 13·35 | 0·00201 |

$K = 0{\cdot}002$

Die Säure zeigt in auffälliger Weise eine Zunahme der Konstanten, ähnlich wie sie bei den Amidobenzoësäuren beobachtet wurde; sie ist also vermutlich durch eines der beiden Stickstoffatome, die sie enthält, zur Bildung von Doppelverbindungen befähigt. Sie lässt sich als ein Abkömmling der Nicotinsäure auffassen und erweist sich um ein geringes stärker, als diese.

Tab. 204. Dipyridyldicarbonsäure, $C^{10}H^{6}N^{2}(COOH)^{2}$.

$\mu_\infty = 350.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 63·06 | 18·0 | 0·0309 |
| 256 | 87·12 | 24·9 | 0·0322 |
| 512 | 117·0 | 33·5 | 0·0330 |
| 1024 | 150·9 | 43·1 | 0·0319 |
| 2048 | 187·5 | 53·6 | 0·0303 |

$K = 0{\cdot}032$

[1]) Skraup und Vortmann, Monatsh. **3**, 570. 1882.

Durch das zweite Carboxyl wird die Leitfähigkeit der Säure bedeutend erhöht, so dass sie der Diphensäure sich nähert. Indessen bleibt sie noch weit hinter den Werten zurück, welche die Dicarbonsäuren des Pyridins, deren schwächste $K = 0\cdot15$ hat, aufweisen.

Analog den oben behandelten Stoffen sind die Phenylpyridincarbonsäuren, welche von Skraup und Cobenzl[1]) dargestellt und von ersterem mir mitgeteilt worden sind. Aus der $\beta$-Phenylpyridindicarbonsäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung eine *o*-Pyridinbenzoësäure; die Formeln sind:

*COOH* / *COOH* / *N* und *COOH* / *N*

Tab. 205. *o*-Pyridinbenzoësäure, $C^6H^4(C^5H^4N)COOH$.

$\mu_\infty = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 7·65 | 2·18 | 0·00038 |
| 256 | 10·93 | 3·12 | 0·00039 |
| 512 | 16·00 | 4·57 | 0·00043 |
| 1024 | 23·30 | 6·66 | 0·00046 |

$K = 0\cdot0005$

Obwohl Pyridin eine viel schwächere Basis ist, als Ammoniak, so ist die *o*-Pyridinbenzoësäure deutlich schwächer, als die *o*-Amidobenzoësäure. Gleichzeitig macht sich das für diese Stoffe bezeichnende Ansteigen der Konstanten geltend.

Tab. 206. Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^7N(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 27·22 | 7·78 | 0·0103 |
| 128 | 38·57 | 11·01 | 0·0106 |
| 256 | 53·98 | 15·44 | 0·0110 |
| 512 | 74·46 | 21·30 | 0·0113 |
| 1024 | 100·9 | 28·85 | 0·0114 |
| 2047 | 132·4 | 37·85 | 0·0113 |

$K = 0\cdot011$

In merkwürdigem Gegensatz zu der analog konstituierten Dipyridyldicarbonsäure ist die Konstante, trotzdem ein Pyridinrest durch Phenyl

---

[1]) Monatsh. 4, 450. und 466. 1883.

ersetzt ist, weit kleiner geworden; sie beträgt etwa ein Drittel jener. Es scheint, dass dies Verhalten dieselbe Ursache hat, welche das starke Absinken der Konstanten durch den Eintritt von Phenyl in der Phenyllutidindicarbonsäure (S. 394) bewirkt.

Eine der letzten Säure isomere $\alpha$-Phenylpyridindicarbonsäure aus $\alpha$-Naphtylamin, welche der Formel

COOH

COOH

N

entspricht, habe ich gleichfalls von Skraup erhalten.

Tab. 207. $\alpha$-Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^{7}N(COOH)^{2}$.
$\mu_{\infty} = 350$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 128 | 40·2 | 11·5 | 0·0117 |
| 256 | 57·7 | 16·5 | 0·0127 |
| 512 | 80·8 | 23·1 | 0·0136 |
| 1024 | 110·3 | 31·5 | 0·0141 |
| 2048 | 144·0 | 41·2 | 0·0141 |

$K = 0{\cdot}012$

Die Säure ist etwas stärker, als die isomere $\beta$-Verbindung, was wahrscheinlich mit dem Übergang des Stickstoffs aus der Ortho- in die Metastellung zu einem Carboxyl in Beziehung steht. Die Konstante der Dipyridyldicarbonsäure wird freilich bei weitem nicht erreicht.

Endlich sollen hier noch Messungen an der Papaverinsäure, welche ich von dem Erforscher des Papaverins, G. Goldschmiedt, erhalten habe, eine Stelle finden.

Tab. 208. Papaverinsäure, $C^{13}H^{11}O^{3}N(COOH)^{2}$.
$\mu_{\infty} = 350$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 256 | 271·5 | 77·6 | 1·05 |
| 512 | 305·0 | 87·1 | 1·15 |
| 1024 | 338·7 | — | — |
| 2048 | 377·5 | — | — |

$K = 0{\cdot}9$

Die Säure ist so stark, dass die Konstante wegen der Annäherung an das Maximum der einbasischen Säuren sich nur angenähert schätzen lässt. Nach den Forschungen von Goldschmiedt kommt ihr die Kon-

$COH$ [Benzolring mit $OCH^3$, $OCH^3$] — [Pyridinring mit $COOH$, $COOH$, $N$]

stitution zu; sie ist eine durch einen Protocatechualdehydrest substituierte Chinolinsäure. Da die Konstante der letzteren nur 0·30 beträgt, so ist hier statt der Schwächung, welche sonst die Pyridincarbonsäuren durch Phenyl erfahren, eine erhebliche Verstärkung, wohl unter Mitwirkung der drei sauerstoffhaltigen Gruppen, eingetreten.

41. Mekonsäuregruppe. Die Säuren dieser Gruppe, welche sich als Carboxylderivate eines sauerstoffhaltigen Kernes auffassen lassen, zeichnen sich durch sehr hohe Werte der Leitfähigkeit aus. Ich habe schon früher angegeben, dass Mekonsäure fast ebensogut leitet, wie Schwefelsäure. Da mir eben kein neues Präparat zur Hand ist, gebe ich die früheren Zahlen wieder.

Tab. 209*. Mekonsäure, $C^5HO^2(OH)(COOH)^2$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 32 | 434 |
| 64 | 485 |
| 128 | 543 |
| 256 | 602 |
| 512 | 650 |
| 1024 | 694 |

Die Werte für höhere Verdünnungen sind vermutlich zu klein. Wie man sieht, ist bereits bei $v = 32$ das erste Stadium der Dissociation weit überschritten.

Die Komensäure habe ich nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt. In der Pyromekonsäure, $C^5H^3O^2(OH)$, ist kein Carboxyl mehr vorhanden, sondern nur noch ein phenolartiges Hydroxyl. Dementsprechend ist die Leitfähigkeit dieses Stoffes sehr gering.

Tab. 210. Pyromekonsäure, $C^5H^3O^2(OH)$.

$\mu_\infty = 358$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ |
|---|---|---|
| 16 | 0·72 | 0·14 |
| 32 | 0·54 | 0·15 |
| 64 | 0·62 | 0·17 |

Wie man aus dem Gang der Zahlen ersieht, ist der grösste Teil der beobachteten Leitfähigkeit durch Spuren von Verunreinigungen in der

untersuchten Substanz veranlasst; der reine Stoff leitet vermutlich etwa zehnmal schlechter. Das Ergebnis entspricht der auf anderem Wege festgestellten Konstitution des Stoffes und lässt weiterhin vermuten, dass das Hydroxyl nicht in unmittelbarster Nähe der beiden Sauerstoffatome sich befindet.

Von Lieben habe ich Chelidonsäure erhalten, deren Leitfähigkeit sich wie folgt ergab:

Tab. 211. Chelidonsäure, $C^5H^2O^2(COOH)^2$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 62·9 | 427 |
| 125·8 | 489 |
| 251·6 | 554 |
| 503·2 | 611 |
| 1006·4 | 651(?) |
| 2012·8 | 718 |

Die Säure lässt sich scharf mit Baryt und Phenolphtaleïn titrieren, enthält also wahrscheinlich kein phenolisches Hydroxyl; für Mekonsäure gilt das Gegenteil. Sie ist etwas schwächer, als Mekonsäure; das Verhältnis der Verdünnungen, bei welchen die Leitfähigkeit annähernd gleich wird, ist 2:1. Wenn daher die Mekonsäure eine hydroxylierte Chelidonsäure ist, so kann das Hydroxyl der ersteren nicht in der Orthostellung zu einem Carboxyl stehen, sondern nimmt sehr wahrscheinlich eine Metastellung ein.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure entstehende Ammonchelidonsäure ist als eine Oxypyridindicarbonsäure erkannt worden.

Tab. 212. Ammonchelidonsäure, $C^5H^2N(OH)(COOH)^2$.

| | |
|---|---|
| 170·5 | 367 |
| 341 | 412 |
| 682 | 457 |
| 1364 | 546 |

Die Säure übertrifft an Leitfähigkeit weit alle Pyridindicarbonsäuren; sie enthält also sicher ein Hydroxyl in der Orthostellung zu einem Carboxyl.

Als nahe verwandt mit den Stoffen der Mekonsäuregruppe wird die Dehydracetsäure und die Isodehydracetsäure betrachtet. Erstere hatte ich von Schuchardt bezogen.

Tab. 213. Dehydracetsäure, $C^8H^8O^4$.

$\mu_\infty = 351.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 119·4 | 8·85 | 2·50 | 0·00054 |
| 238·8 | 12·28 | 3·48 | 0·00054 |

| *v* | *μ* | 100 *m* | 100 *k* |
|---|---|---|---|
| 477·6 | 17·25 | 4·89 | 0·00053 |
| 955·2 | 24·30 | 6·88 | 0·00053 |

$K = 0·00053$

Man erteilt diesem Stoffe, welcher beim Erhitzen von Acetessigester in reichlicher Menge entsteht, gewöhnlich die Formel

$$\begin{array}{c} CH^3C - O - C - CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH - CO - C - COOH \end{array},$$

doch ist dieselbe zuverlässig falsch. Wie aus den obenstehenden Zahlen hervorgeht, ist die Dehydracetsäure ungemein schwach, viel schwächer als Essigsäure. Eine Carbonsäure aber von der obenstehenden Formel müsste mindestens so gut wie Salicylsäure leiten, d. h. die Konstante müsste etwa 200 mal grösser sein, als sie thatsächlich ist. Es folgt daraus, dass die Dehydracetsäure überhaupt kein Carboxyl enthält und ihre sauren Eigenschaften einem anderen beweglichen Wasserstoffatom verdankt.[1])

Ganz anders verhält sich die mit der Dehydracetsäure isomere Isodehydracetsäure, für welche von Hantzsch die Konstitution

$$\begin{array}{l} \quad COOH \\ \quad\ | \qquad\qquad\quad CH^3 \\ CH^3 - C = C - C \\ \quad\ | \qquad\qquad\ \| \\ \quad O - CO - CH \end{array}$$

erkannt worden ist.[2]) Die untersuchte Probe war ein Originalpräparat.

Tab. 214. Isodehydracetsäure, $C^7H^7O^2.COOH$.

$\mu_\infty = 353.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 65·3 | 155·6 | 44·1 | 0·532 |
| 130·6 | 194·3 | 55·0 | 0·515 |

[1]) Man kann sich von der Bildung und Konstitution der Dehydracetsäure folgende Vorstellung machen: Es greift zunächst eine Mol. Acetessigester in das Methylen einer zweiten und bildet unter Alkoholabspaltung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ CH^3 - CO - C - CO - OC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO - CH^2 - CO - CH^3, \end{array}$$

aus welcher Verbindung unter Abspaltung einer zweiten Mol. Alkohol und Ringschliessung entsteht:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad CO \\ CH^3 - CO - CH \qquad CH^2 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO \qquad CO \\ \qquad\qquad\qquad HC^3 \end{array}$$

Dehydracetsäure wäre demnach ein Derivat des tautomeren Phloroglucins. Mit einer experimentellen Prüfung dieser Vermutung werde ich mich nicht beschäftigen.

[2]) L. A. 222, 9. 1883.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 261·2 | 237·4 | 67·3 | 0·530 |
| 522·4 | 273·2 | 77·4 | 0·508 |
| 1044·8 | 305·1 | 86·5 | 0·530 |

$K = 0{\cdot}523$

Entsprechend ihrer Konstitution ist Isodehydracetsäure sehr stark; ihre Konstante ist fast genau tausendmal grösser, als die der isomeren Dehydracetsäure.

Im Anschluss an die letzte Verbindung will ich hier noch meine Messungen an einer anderen Lactonsäure, der Terebinsäure, mitteilen. Das Präparat stammte von Schuchardt.

Tab. 215. Terebinsäure, $C^6H^9O^2.COOH$.

$\mu_\infty = 352.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 30·99 | 8·80 | 0·0265 |
| 64 | 43·00 | 12·20 | 0·0265 |
| 128 | 59·20 | 16·83 | 0·0265 |
| 256 | 80·16 | 22·78 | 0·0262 |
| 512 | 106·8 | 30·4 | 0·0260 |
| 1024 | 138·8 | 39·5 | 0·0252 |

$K = 0{\cdot}0265$

Terebinsäure hat die Konstitution

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2C.CH^2.CH.COOH \\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\;\; O \;\; - \;\; CO\end{array}$$

, sie ist das Lacton einer Oxyisobutylmalonsäure. Gegenüber der Malonsäure ($K = 0{\cdot}158$) zeigt sich die Konstante stark verkleinert.

42. Säuren der Kamphergruppe. Von Kachler, dem die Chemie der Oxydationsprodukte des Kamphers so viel verdankt, habe ich eine Anzahl derselben erhalten, deren Messungen nachstehend verzeichnet sind.

Tab. 216. Kamphersäure, $C^8H^{14}(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 13·02 | 3·71 | 0·00224 |
| 128 | 18·21 | 5·19 | 0·00222 |
| 256 | 25·60 | 7·30 | 0·00225 |
| 512 | 35·81 | 10·20 | 0·00226 |
| 1024 | 49·27 | 14·05 | 0·00224 |
| 2048 | 67·32 | 19·25 | 0·00229 |

$K = 0{\cdot}00225$

Kamphersäure ist ungemein schwach; die Konstante ist noch kleiner, als die der Sebacylsäure. Daraus geht hervor, dass die beiden Carboxyle derselben sehr weit voneinander entfernt sein müssen. Nimmt man an, dass der Kamphersäure ein Äthyl-Hexahydrobenzol zu Grunde liege, so

wäre für die beiden Carboxyle die Parastellung zunächst anzunehmen. Dagegen spricht indessen die Fähigkeit der Anhydridbildung. Es scheint deshalb wahrscheinlicher, dass eines der Carboxyle sich in einer Seitenkette befindet. Jedenfalls scheint eine Formel ausgeschlossen, nach welcher die beiden Carboxyle in der Orthostellung am Hexahydrobenzol angenommen werden.

Durch weitere Oxydation entsteht aus der Kamphersäure die Camphoronsäure, $C^9H^{14}O^6$. Sie wird gewöhnlich als eine dreibasische Säure aufgefasst, doch ist diese Annahme bestimmt falsch. Beim Versuch, den Gehalt einer Lösung der Säure mit Baryt und Phenolphtaleïn zu titrieren, ergab sich, dass kein scharfer Übergang eintrat, woraus schon mit Sicherheit hervorgeht, dass es sich um keine Säure mit drei Carboxylen handeln kann, da diese ausnahmslos sich gut titrieren lassen. Es ist somit wenigstens eines der beiden neu eingetretenen Sauerstoffatome als phenolisches Hydroxyl vorhanden. Das zweite ist möglicherweise als Carbonylsauerstoff zugegen, was durch Einwirkung von Hydroxylamin leicht festgestellt werden könnte.

Tab. 217. **Kamphoronsäure**, $C^7H^{12}O^2(COOH)^2$.

$\mu_\infty = 352$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 25·34 | 7·20 | 0·0174 |
| 64 | 35·20 | 10·00 | 0·0174 |
| 128 | 48·87 | 13·90 | 0·0175 |
| 256 | 67·08 | 19·05 | 0·0175 |
| 512 | 91·00 | 25·85 | 0·0176 |
| 1024 | 121·3 | 34·40 | 0·0176 |
| 2048 | 158·0 | 45·00 | 0·0178 |

$K = 0·0175$

Gegenüber der Kamphersäure ist die Konstante auf den achtfachen Wert gestiegen. Die Wirkung der beiden Sauerstoffatome ist nicht erheblich, und ihr Eintritt hat somit jedenfalls nicht in unmittelbarster Nähe beider Carboxyle stattgefunden.

Durch weitere Oxydation mit Brom hat Kachler aus der Camphoronsäure zwei Oxycamphoronsäuren erhalten, die er durch die Bezeichnung mit $\alpha$ und $\beta$ unterscheidet.

Tab. 218. **$\alpha$-Oxykamphoronsäure**, $C^9H^{14}O^7$.

$\mu_\infty = 352$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 127·6 | 36·3 | 0·323 |
| 128 | 163·9 | 46·6 | 0·318 |
| 256 | 204·7 | 58·2 | 0·317 |
| 512 | 246·7 | 70·2 | 0·323 |

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 1024 | 286·2 | 81·4 | 0·348 |
| 2048 | 320·0 | 90·9 | 0·443 |

$K = 0{\cdot}320$

Der Eintritt des weiteren Sauerstoffatoms hat eine sehr erhebliche Steigerung der Konstanten hervorgebracht; sie ist der Camphoronsäure gegenüber auf den 17 fachen Wert gestiegen. Es ist dies auch das Verhältnis zwischen Benzoë- und Salicylsäure; man hat daher Grund zur Annahme, dass die vorliegende Änderung von ähnlicher Art sei. Jedenfalls ist sie weit grösser, als sie beim Eintritt des Hydroxyls an der $\alpha$-Stelle in geraden Ketten zu sein pflegt.

Tab. 219. $\beta$-Oxykamphoronsäure, $C^9H^{14}O^7$.

$\mu_\infty = 352.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 166·4 | 47·3 | 0·66 |
| 128 | 206·2 | 58·6 | 0·65 |
| 256 | 246·1 | 70·0 | 0·64 |
| 512 | 283·4 | 80·6 | 0·65 |
| 1024 | 316·8 | 90·0 | 0·79 |
| 2048 | 344·2 | 97·8 | — |

$K = 0{\cdot}65$

Die $\beta$-Oxycamphoronsäure hat eine doppelt so grosse Konstante, als die isomere $\alpha$-Verbindung. Die beiden Stoffe sind also jedenfalls nicht in dem Sinne isomer, wie z. B. $\alpha$- und $\beta$-Oxypropionsäure. Vielmehr ist auch für die $\beta$-Verbindung der Eintritt des Hydroxyls in eine Stellung, die der Orthostellung am Benzol analog ist, anzunehmen. Ob im übrigen hier gewöhnliche Isomerie, oder vielleicht eine „räumliche" vorliegt, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials wohl noch nicht entscheiden.

Die durch folgeweise Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Kampher entstehende Kampherkohlensäure ergab:

Tab. 220. Kampherkohlensäure, $C^{10}H^{15}O.\,COOH$.

$\mu_\infty = 351.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 35·00 | 10·0 | 0·0174 |
| 128 | 48·65 | 13·9 | 0·0175 |
| 256 | 66·83 | 19·0 | 0·0174 |
| 512 | 90·25 | 26·0 | 0·0176 |
| 1024 | 119·6 | 34·1 | 0·0173 |

$K = 0{\cdot}0174$

Für die Konstitution dieser Säure ist von W. Roser[1]) die Formel

[1]) Ber. 18, 3114. 1885.

$C^9H^{15}CO.COOH$ in Vorschlag gebracht und begründet worden. Die Konstante erscheint auffallend klein gegenüber der der Glyoxalsäure, $HCO.COOH$ ($K = 0{\cdot}0474$), da alsdann der Eintritt der Gruppe $C^9H^{15}$ für Wasserstoff eine Verminderung auf beinahe ein Drittel bewirken müsste, während in der Essigsäure ein ähnlicher Ersatz viel geringere Wirkung ausübt. Indessen ist der Unterschied nicht gross genug, um mit Bestimmtheit die Formel in Frage zu stellen.

Tab. 221. Kampholsäure, $C^{10}H^{18}O^2$.
$\mu_\infty = 353$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 1024 | 23·5 | 6·64 | 0·00046 |
| 2048 | 30·8 | 8·74 | 0·00041 |

$K = 0{\cdot}00044$

Da die schwächsten Monocarbonsäuren eine Konstante von 0·0014 haben, so scheint es mir unwahrscheinlich, dass in der sogenannten Campholsäure, deren Konstante mehr als dreimal kleiner ist, ein Carboxyl vorhanden sei. Viel eher ist anzunehmen, dass an dasselbe Kohlenstoffatom ein Hydroxyl und ein Carbonyl gebunden sei, und dadurch der saure Charakter der Verbindung hervorgerufen werde.

Von Dr. Beckmann erhielt ich eine Probe Oxymenthylsäure,[1]) dieselbe ergab:

Tab. 222. Oxymenthylsäure, $C^{10}H^{18}O^3$.
$\mu_\infty = 351$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 42·7 | 10·48 | 2·99 | 0·00216 |
| 85·4 | 14·55 | 4·15 | 0·00207 |
| 170·8 | 20·35 | 5·80 | 0·00209 |
| 341·6 | 28·47 | 8·12 | 0·00210 |
| 683·2 | 39·66 | 11·30 | 0·00211 |
| 1366·4 | 54·92 | 15·65 | 0·00212 |

$K = 0{\cdot}00210$

Die Konstante der Säure ist sehr klein, sie übertrifft nur wenig die der Essigsäure. Somit kann sich das Sauerstoffatom der Oxymenthylsäure nicht in der Nähe ihres Carboxyls befinden.

Die Gesamtheit der vorstehenden Ergebnisse ladet sehr zu Spekulationen über die Konstitution des Kamphers und seiner Derivate ein. Indessen verzichte ich gern darauf, selbst solche anzustellen und begnüge mich, den Forschern, welche dies Problem bearbeiten, die mitgeteilten Anhaltspunkte gegeben zu haben.

---

[1]) Mehrländer, Inauguraldiss. Leipzig 1887.

43. Aromatische Sulfonsäuren. Die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe sind sämtlich so stark, dass man ihre Dissociationskonstante nicht mehr bestimmen kann; bei mässigen Verdünnungen bereits sind über 90% der Säuren in die Jonen gespalten. In das Gebiet der Messbarkeit gelangen diese Säuren aber durch die Aufnahme einer Amidogruppe, welche den sauren Charakter so weit herabdrückt, dass selbst ein oder zwei eintretende Bromatome die ursprüngliche Stärke nicht wieder vollständig herstellen.

Ich habe eine ziemlich grosse Anzahl hierhergehöriger Stoffe untersucht, von denen ich einen Teil selbst dargestellt habe. Die meisten Präparate verdanke ich indessen der Güte Limprichts, der sich um die Untersuchung der hierhergehörigen Stoffe mehr als jeder andere Forscher verdient gemacht hat.

Ich gebe zunächst die Zahlen für die drei Amidobenzolsulfonsäuren; die Orthoverbindung habe ich von Limpricht erhalten, die beiden anderen nach bekannten Methoden selbst dargestellt.

Tab. 223. *o*-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 130·4 | 36·6 | 0·335 |
| 128 | 167·8 | 47·1 | 0·328 |
| 256 | 208·8 | 58·5 | 0·322 |
| 512 | 249·9 | 69·8 | 0·315 |
| 1024 | 286·9 | 80·0 | 0·313 |

$K = 0{\cdot}330$

Tab. 224. *m*-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 36·5 | 10·25 | 0·0183 |
| 128 | 50·7 | 14·26 | 0·0185 |
| 256 | 70·7 | 19·70 | 0·0189 |
| 512 | 94·4 | 26·55 | 0·0188 |
| 1024 | 123·5 | 34·70 | 0·0182 |

$K = 0{\cdot}0185$

Tab. 225. *p*-Amidobenzolsulfonsäure, $C^6H^4(NH^2)SO^3H$.

$\mu_\infty = 356$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 45·5 | 12·79 | 0·0586 |
| 64 | 62·4 | 17·52 | 0·0580 |
| 128 | 84·8 | 23·80 | 0·0580 |
| 256 | 113·5 | 31·8 | 0·0580 |
| 512 | 148·2 | 41·6 | 0·0578 |
| 1024 | 188·6 | 53·0 | 0·0584 |

$K = 0{\cdot}0581$

Die Ergebnisse der vorstehenden Messungen sind in hohem Grade auffällig. Während sonst ausnahmslos die Orthostelle die des grössten Einflusses ist, erweist sich dieselbe im vorliegenden Falle als die des geringsten; die Benzolsulfonsäure wird durch ein an dieser Stelle eintretendes Amid am wenigsten geschwächt. Die grösste Schwächung erfolgt von der Metastelle aus, die Parastelle liegt in dieser Beziehung zwischen beiden. Es ist natürlich, dass ich solchen Thatsachen gegenüber zuerst an eine Verwechselung des Präparats dachte, doch ergab eine Äquivalentgewichtsbestimmung eine vollkommen richtige Zahl. Auch dürfte wohl ein Fehler in der Konstitutionbestimmung ausgeschlossen sein, so dass die unerwartete Thatsache wohl nur in der besonderen Natur des Schwefelsäurerestes, oder wohl wesentlich des Schwefels ihren Grund haben wird. An den Verbindungen dieses Elementes sind ohnedies schon bei früherer Gelegenheit einzelne ungewöhnliche Erscheinungen bemerkt worden.

Von Abkömmlingen dieser drei Stoffe erwähne ich zunächst eine benachbarte Diamidobenzolsulfonsäure $SO^3H : NH^2 : NH^2 = 1:2:3$. Ich habe sie von Limpricht erhalten, dessen Schüler Sachse[1]) sie dargestellt hat.

Tab. 226. Diamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 3.

$\mu_\infty = 352.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 43·7 | 14·77 | 4·20 | 0·00422 |
| 87·4 | 21·58 | 6·13 | 0·00458 |
| 174·8 | 30·82 | 8·76 | 0·00482 |
| 349·6 | 43·51 | 12·36 | 0·00498 |
| 699 | 59·80 | 17·00 | 0·00498 |
| 1398 | 81·25 | 23·09 | 0·00496 |

$K = 0·0050$

Geht man von der *o*-Amidosäure aus, so hat der Eintritt des zweiten Amids an der *m*-Stelle die Konstante 66mal kleiner gemacht. Nimmt man an, dass das Meta-Amid in demselben Verhältnis die Konstante der Benzolsulfonsäure vermindert habe, so würde für letztere der Wert $K = 1·22$ folgen. Doch ist diese Zahl unzweifelhaft zu klein. Im übrigen ist zu bemerken, dass die Diamidobenzolsulfonsäure ebenso wie die Amidobenzoësäuren eine bei grösserer Konzentration anwachsende Konstante aufweist, die indessen bei 3501 schon einen weiterhin unveränderlichen Wert annimmt.

Eine Bromamidobenzolsulfonsäure von der Konstitution $SO^3H : NH^2 : Br = 1:2:5$ ergab:

---

[1]) L. A. **188**, 148. 1877.

Tab. 227. **Bromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 5.**

$\mu_\infty = 354.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 219 | 294 | 83·1 | 1·75 |
| 438 | 298 | 89·6 | 1·65 |
| 876 | 313 | 94·1 | 1·61 |
| 1652 | 322 | 97·0 | 1·68 |

$K = 1·67$

Die Substanz war von Thomas [1]) dargestellt und mir von Limpricht übergeben worden. Da die Konstante der *o*-Amidosäure 0·330 ist, so bewirkt das an der Metastelle eintretende Brom eine Vergrösserung auf das 5fache. Bei der Benzoësäure beträgt der Faktor nur 2·3.

Ein zweites, an der Stelle 4 eintretendes Bromatom bedingt folgende Werte:

Tab. 228. **Dibromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 4 : 5.**

$\mu_\infty = 353.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 278 | 338 | 95·8 | 7·9 |
| 556 | 346 | 97·8 | 7·8 |
| 1112 | 351 | 99·6 | — |

$K = 7·9$

Es hat eine weitere Vergrösserung der Konstanten um den 4·7fachen Wert stattgefunden. Natürlich ist bei einer so bedeutenden Annäherung der Leitfähigkeit an das Maximum die Bestimmung von $K$ schon sehr unsicher und die gute Übereinstimmung der beiden Zahlen muss als Zufall angesehen werden.

Eine isomere Dibromamidobenzolsulfonsäure von der Konstitution $SO^3H:NH^2:Br:Br = 1:2:3:5$, die ich gleichfalls von Limpricht erhalten hatte, ergab:

Tab. 229. **Dibromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 3 : 5.**

$\mu_\infty = 354.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 109·8 | 338 | 95·5 | 18 |
| 219·6 | 343 | 96·8 | 13 |
| 439·2 | 346 | 97·5 | 9 |
| 878·4 | 348 | 98·5 | — |

Man sieht an den für $100\,k$ erhaltenen Werten die grosse Unsicherheit, welche der Konstantenbestimmung so starker Säuren innewohnt, denn die vorhandenen Schwankungen von 2 : 1 im Werte von $K$ würden durch weniger als ein Prozent Änderung der Leitfähigkeitswerte aufgehoben werden können. Hierzu kommt in solchen Fällen noch die prinzipielle

[1]) L. A. 186, 126. 1877.

Unsicherheit über den Maximalwert, bei welchem gleichfalls Änderungen von einer oder zwei Einheiten sehr starke Verschiebungen der Konstanten bedingen.

Ein drittes Bromatom, welches in die Molekel eingeführt wird, lässt allerdings seinen steigernden Einfluss noch erkennen, die Möglichkeit einer Konstantenberechnung aber ist ausgeschlossen. Die untersuchte, gleichfalls von Limpricht erhaltene Säure hatte die Konstitution $SO^3H:NH^2:Br:Br:Br = 1:2:3:4:5$.

Tab. 230. Tribromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 194·5 | 343 |
| 389 | 347 |
| 778 | 351 |
| 1556 | 354 |

Viel schwächer, als die vorstehend besprochenen Stoffe, sind naturgemäss die Abkömmlinge der anderen Amidosulfonsäuren, welche ihrerseits weit kleinere Konstanten haben. Ein Abkömmling der Metasäure von der Konstitution $SO^3H:NH^2:Br = 1:3:4$, die ich gleichfalls durch Limpricht erhielt, ergab:

Tab. 231. Bromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 3 : 4.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 73·5 | 224·4 | 63·4 | 1·49 |
| 147 | 251·8 | 71·2 | 1·20 |
| 294 | 276·5 | 78·2 | 0·95 |
| 588 | 296·3 | 83·8 | 0·73 |
| 1176 | 312·6 | 88·7 | 0·59 |

Die stark abnehmenden Werte der Konstanten zeigen, dass die untersuchte Substanz ein Gemenge ist.

Eine andere Säure von der Konstitution $SO^3H:NH^2:Br = 1:3:6$ ergab dagegen recht gute Konstanten.

Tab. 232. Bromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 3 : 6.

$\mu_\infty = 354$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 70·0 | 19·75 | 0·075 |
| 128 | 92·3 | 26·25 | 0·073 |
| 256 | 122·5 | 34·65 | 0·072 |
| 512 | 157·4 | 44·50 | 0·070 |
| 1024 | 197·5 | 55·80 | 0·069 |

$K = 0·072$

Die Konstante der Metaamidosäure ist 0·0185, der durch das Brom an der Orthostelle bedingte Faktor beträgt nur 3·9 und ist daher kleiner, als der von Brom in der Metastelle bedingte, welcher 5 beträgt. Dieser auffallende Umstand scheint mit der ungewöhnlich kleinen Wirkung des Amids an der Orthostelle in Beziehung zu stehen.

Eine von Limpricht erhaltene Dibromamidobenzolsulfonsäure von der Konstitution $SO^3H:NH^2:Br:Br = 1:3:4:6$, welche also noch ein Bromatom in der Parastelle mehr besitzt, als die vorbesprochene Substanz, ergab:

Tab. 233. Dibromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 3 : 4 : 6.

$\mu_\infty = 354$.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 71·9 | 262 | 75·0 | 2·9 |
| 143·8 | 289 | 81·8 | 2·6 |
| 287·6 | 313 | 88·4 | 2·3 |
| 575·2 | 329 | 92·9 | 2·1 |
| 1150·4 | 340 | 96·0 | 2·0 |

$K = 2·5$

Die Konstante nimmt um etwa 30% ab, die Säure befindet sich also noch nicht völlig in dem zur elektrischen Untersuchung geeigneten Zustande. Der Mittelwert der Konstanten, 2·5, ist 35mal grösser, als der der *o*-Brom-*m*-Amidobenzolsulfonsäure. Eine derartig starke Wirkung des Broms von der Parastelle aus kann ich nicht für wahrscheinlich halten, und mir scheint daher die Konstitutionsbestimmung entweder dieser, oder der in Tab. 232 verzeichneten Säure zweifelhaft.

Einige Tribromamidobenzolsulfonsäuren von der Konstitution $SO^3H:NH^2:Br:Br:Br = 1:3:2:4:5$, $1:3:2:4:6$ und $1:2:3:4:5$, die ich gleichfalls von Limpricht erhielt, gestatten wegen allzuweit vorgeschrittener Dissociation keine Berechnung der Konstanten.

Tab. 234. Tribromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 3 : 2 : 4 : 5.

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 111·5 | 338 |
| 223 | 343 |
| 446 | 346 |
| 892 | 349 |

Tab. 235. Tribromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 3 : 2 : 4 : 6.

| | |
|---|---|
| 111 | 340 |
| 222 | 343 |
| 444 | 346 |
| 888 | 349 |

Tab. 236. **Tribromamidobenzolsulfonsäure, 1 : 2 : 3 : 4 : 5.**

| $v$ | $\mu$ |
|---|---|
| 194·5 | 343 |
| 389 | 347 |
| 778 | 351 |
| 1556 | 354 |

Die gefundenen Leitfähigkeiten weichen voneinander kaum ab und bewegen sich ganz in der Nähe des Maximums.

44. Toluidin- und Xylidinsulfonsäuren. Von Friedländer habe ich eine Sulfonsäure des Orthotoluidins, aus Nitrotoluolsulfonsäure gewonnen, erhalten, welche die Konstitution $SO^3H:NH^2:CH^3 = 1:3:4$ hatte.

Tab. 237. **Toluidinsulfonsäure, 1 : 3 : 4.**
$\mu_\infty = 355.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 42·3 | 11·56 | 0·0236 |
| 128 | 56·8 | 16·01 | 0·0238 |
| 256 | 77·2 | 21·75 | 0·0235 |
| 512 | 104·6 | 29·07 | 0·0233 |
| 1024 | 137·5 | 38·43 | 0·0235 |

$K = 0·0236$

Die Metaamidobenzolsulfonsäure hat die Konstante 0·0185; das in Parastellung zum Schwefelsäurerest stehende Methyl vergrössert somit den Wert von $K$ im Verhältnis 1:1·28.

Eine zweite, von Friedländer erhaltene Substanz war eine Xylidinsulfonsäure von der Konstitution $SO^3:NH^2:CH^3:CH^3 = 1:4:2:5$, also ein Abkömmling der Sulfanilsäure.

Tab. 238. **Xylidinsulfonsäure, 1 : 4 : 2 : 5.**
$\mu_\infty = 354.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 55·4 | 15·49 | 0·0443 |
| 128 | 73·9 | 20·92 | 0·0433 |
| 256 | 101·4 | 28·54 | 0·0446 |
| 512 | 131·7 | 37·02 | 0·0426 |
| 1024 | 170·1 | 47·85 | 0·0429 |

$K = 0·0440$

Sulfanilsäure hat $K = 0·0581$; die beiden Methylgruppen zusammen bedingen somit eine Schwächung im Verhältnis 1:1·3.

Durch Erhitzen von Orthotoluidin mit Schwefelsäure in äquimolekularen Verhältnissen erhielt ich eine Säure, welche folgende Zahlen gab:

Tab. 239. **Orthotoluidinsulfonsäure.**

$\mu_\infty = 354.$

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 36·7 | 10·34 | 0·0746 |
| 32 | 50·7 | 14·31 | 0·0747 |
| 64 | 69·9 | 19·74 | 0·0758 |
| 128 | 93·9 | 26·53 | 0·0748 |
| 256 | 125·1 | 35·4 | 0·0757 |
| 512 | 161·6 | 45·6 | 0·0746 |
| 1024 | 203·0 | 57·3 | 0·0751 |

$K = 0·0750$

Da beim Sulfurieren von aromatischen Amidokörpern der Schwefelsäurerest nur in die Ortho- oder Parastellung zu gehen pflegt, so ist für die Säure die Konstitution $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1:2:3$ oder $1:4:5$ möglich. Die Konstante 0·0750 kommt der der Sulfanilsäure, 0·0581, nahe, und für die Wirkung des in der Metastelle befindlichen Methyls wäre wie für die des Paramethyls eine 1·3 malige Verstärkung anzunehmen. Die Orthoamidobenzolsulfonsäure hat die Konstante 0·330, welche 4·4 mal grösser ist, als die der vorliegenden Säure; diese als ein Methylderivat jener zu betrachten, scheint nicht angängig zu sein.

Aus Paratoluidin entsteht beim Sulfurieren mit der äquimolekularen Schwefelsäuremenge eine Säure, deren Leitfähigkeit sich wie folgt ergab:

Tab. 240. **Paratoluidinsulfonsäure.**

$\mu_\infty = 354.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 64 | 71·4 | 20·16 | 0·0795 |
| 128 | 95·5 | 26·95 | 0·0777 |
| 256 | 120·6 | 35·77 | 0·0779 |
| 512 | 163·1 | 46·06 | 0·0768 |
| 1024 | 203·9 | 57·52 | 0·0761 |

$K = 0·0777$

Dies Ergebnis ist mir ein Rätsel, das ich nicht zu lösen vermag. Nach allen Analogieen kann beim direkten Sulfurieren aus $p$-Toluidin nur die Säure $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1:2:5$, d. h. ein Abkömmling der $o$-Amidobenzolsulfonsäure mit einer Konstante von etwa 0·35 entstehen.

Aus $m$-Toluidin erhielt ich endlich gleichfalls eine einheitliche, ziemlich schwer lösliche Säure, der nach den Analogieen die Konstitution $SO^3H ; NH^2 : CH^3 = 1:4:2$ zukommt.

Tab. 241. **$m$-Toluidinsulfonsäure.**

$\mu_\infty = 354.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 128 | 68·3 | 19·30 | 0·0361 |
| 256 | 91·8 | 25·95 | 0·0355 |

| $v$ | $\mu$ | 100 $m$ | 100 $k$ |
|---|---|---|---|
| 512 | 122·1 | 34·52 | 0·0356 |
| 1024 | 158·4 | 44·75 | 0·0354 |

$K = 0·0357$

Die Säure charakterisiert sich, der Voraussetzung entsprechend, als ein Abkömmling der Sulfanilsäure; ihre Konstante ist um das 1·6fache kleiner, als die der letzteren. Methyl in der Orthostellung scheint somit schwächend zu wirken. Dies stimmt mit den Messungen an der Xylindinsulfonsäure überein, welche ein Methyl in der Ortho- und eines in der Metastellung enthält. Für letzteres wurde eine Verstärkung auf das 1·3fache gefunden, während beide Methyle eine Schwächung in gleichem Verhältnis hervorgebracht haben; das Orthomethyl muss also im Verhältnis $1·3 \times 1·3 = 1·69$ schwächend wirken, was mit dem oben erhaltenen Ergebnis auf das beste übereinkommt.

Eine durch Limpricht erhaltene, von Schwanert dargestellte Diamido-$p$-Sulfotoluolsäure[1]) ergab:

Tab. 242. Diamido-$p$-Sulfotoluolsäure.

$\mu_\infty = 353.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60·35 | 17·74 | 5·02 | 0·00440 |
| 120·7 | 25·09 | 7·11 | 0·00451 |
| 241·4 | 35·30 | 10·00 | 0·00464 |
| 482·8 | 49·16 | 13·92 | 0·00467 |
| 965·6 | 67·34 | 19·15 | 0·00470 |

$K = 0·0047$

Die Säure hat wahrscheinlich die Konstitution $NH^2$ — $SO^3H$ — $NH^2$ — $CH^3$ (Benzolring: $SO^3H$ oben, $NH^2$ links und rechts, $CH^3$ unten) und enthält beide Amidgruppen in der $m$-Stellung zum Schwefelsäurerest. Die Toluidinsulfonsäure $SO^3H : NH^2 : CH^3 = 1:3:4$ (Tab. 237) hat die Konstante 0·0236, das zweite $m$-Amid hat den Wert daher nur auf den fünften Teil herabgedrückt.

Das Bromsubstitutionsprodukt der vorstehend beschriebenen Säure, das ich von gleicher Seite erhalten hatte, ergab:

Tab. 243. Bromdiamido-$p$-Sulfotoluolsäure.

$\mu_\infty = 353.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 135·5 | 50·36 | 14·26 | 0·0174 |
| 271 | 68·29 | 19·36 | 0·0172 |

[1]) L. A. 186, 360. 1877.

| $v$ | $\mu$ | $100\,m$ | $100\,k$ |
|---|---|---|---|
| 542 | 92·58 | 26·21 | 0·0172 |
| 1084 | 122·1 | 34·60 | 0·0169 |

$K = 0{\cdot}0172$

Die Konstante ist auf den vierfachen Wert gestiegen. Das Brom kann, wenn die Konstitution oben richtig bestimmt war, nur eine Orthostelle zum Schwefelsäurerest einnehmen. Bei dem *m*-Amidobenzolsulfosäurerest war für den Einfluss eines Bromatoms an der *o*-Stelle (Tab. 232) der Faktor 3·9, in völliger Übereinstimmung mit dem eben erhaltenen Wert, gefunden worden.

45. Allgemeine Betrachtungen. Man kann, wie ich schon früher ausgeführt habe, die numerisch ausdrückbaren Eigenschaften der chemischen Verbindungen in drei Gruppen teilen: die additiven, die kolligativen[1]) und die konstitutiven. Erstere sind von der Beschaffenheit, dass ihr Wert bei chemischen Verbindungen als die Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile sich darstellt; sie haben zur Atomtheorie geführt, d. h. zu der Annahme, dass die Bestandteile in den Verbindungen noch als solche fortexistieren.

Die kolligativen Eigenschaften haben die Eigentümlichkeit, dass der Zahlenwert derselben, unabhängig von der Zahl und Beschaffenheit der Bestandteile, für gewisse Komplexe gleich gross ist. Sie haben zur Molekulartheorie geführt, d. h. zu der Annahme, dass die Bestandteile der chemischen Verbindungen zunächst bestimmte gleichartige Gruppen oder Systeme bilden, welche eine selbständige Existenz führen, und aus denen sich die sichtbaren und wägbaren Stoffe aufbauen.

Endlich giebt es aber eine dritte Gruppe von Eigenschaften, welche weder additiv noch kolligativ sind, da sie auch bei gleich zusammengesetzten Stoffen verschiedene Werte annehmen können. Sie haben zu der Annahme geführt, dass die Eigenschaften der Stoffe ausser von der Natur und Anzahl der zusammensetzenden Atome noch von einem anderen Umstande beeinflusst werden, als welchen man seit Berzelius' Vorgange die verschiedene Anordnung der Atome innerhalb der Molekel, die Konstitution, ansieht.

Von allen bisher bekannten konstitutiven Eigenschaften, wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, Farbe, Krystallform u. s. w. gestattet keine einen

[1]) Auf Vorschlag meines verehrten Kollegen Wundt benutze ich diesen Ausdruck an Stelle des früheren, weniger geeigneten „kumulativ". Wegen der Begründung desselben vergl. meinen demnächst erscheinenden „Grundriss der Allgemeinen Chemie".

einigermassen sicheren Einblick in die bestimmende Ursache, die chemische Konstitution. Man kann, wenn letztere auf rein chemischem Wege mehr oder weniger annähernd ermittelt ist, allerdings empirische Beziehungen aufstellen; dieselben bleiben aber an der Oberfläche und ermangeln der Allgemeinheit. Die Ursache davon ist die mangelnde Ausbildung unserer Vorstellungen über die Art und den Betrag des Einflusses, welchen die Anordnung der Elementaratome in der Molekel auf die erwähnten Eigenschaften ausübt.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich behaupte, dass die Affinitätskonstanten, welche eine Eigenschaft von eminent konstitutiver Beschaffenheit darstellen, allen anderen, die oben genannt wurden, in Bezug auf ihre theoretische Verwertbarkeit weit überlegen sind. Denn aus ihnen lassen sich bereits jetzt, wo sie zum erstenmale ermittelt und verglichen worden sind, weitgehende und allgemeine Schlüsse ziehen. Das Ergebnis, dass ein und dasselbe Atom je nach der „Stelle", welche es in der Molekel einnimmt, ganz verschiedene Wirkungen ausübt, welche um so grösser sind, je unmittelbarer die Beziehung des Atoms zum Säurewasserstoffatom ist, führt zu dem allgemeinen Schluss, dass diese Wirkungen Funktionen der räumlichen Entfernung der fraglichen Atome sind. Damit ist aber zum erstenmale ein Mittel gewonnen, räumliche Messungen am molekularen Gebäude vorzunehmen. Ich bin keinen Augenblick im Zweifel, dass es langer und mühsamer Arbeiten bedarf, bevor solche Messungen zu Ergebnissen führen werden, welche ein allseitig zureichendes Bild von der Gestalt der Molekeln geben werden. Aber dass dies Ziel erreichbar ist, scheint mir schon jetzt unzweifelhaft zu sein.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, stellt sich die Affinitätskonstante $k$ der Säuren im allgemeinen als ein Produkt dar, dessen Faktoren durch die Natur und Stellung der die Säure zusammensetzenden Elementaratome ist. Dies geht daraus hervor, dass bei analogen Änderungen an analogen Stoffen die Konstanten sich in gleichem Verhältnis ändern, d. h. dass infolge derselben die Konstanten der Ausgangsstoffe mit einem gleichen Faktor multipliziert werden. Diese Faktoren sind aber nie vollkommen gleich, weil eben nie zwei analoge Änderungen vollkommen gleich sind. Führen wir z. B. Essigsäure in Glycolsäure und Propionsäure in Milchsäure über, so sind die beiden Änderungen zwar recht ähnlich; im ersten Falle aber kommt das Hydroxyl neben zwei Wasserstoffatome, im zweiten Falle neben ein Wasserstoffatom und ein Methyl zu stehen; es wird in beiden Fällen verschiedenen Einfluss erfahren und demgemäss auch notwendig verschieden auf das Carboxyl wirken. Das Gleiche gilt in allen entsprechenden Fällen. Der angenäherte Charakter der allgemeinen Be-

ziehung erweist sich sonach als notwendig; die Abweichungen vom Schema sind durch die Natur der Sache bedingt und bilden ihrerseits ein Hilfsmittel, um ihre Ursache, die erwähnten sekundären Einwirkungen, an das Licht zu ziehen. Was man allgemein über konstitutive Eigenschaften sagen kann, dass sie niemals vollständig sich durch ein Schema darstellen lassen können, weil das ihrer Natur widerspricht, gilt ganz besonders für die Affinitätskonstanten. Die ganze Mannigfaltigkeit der Natur macht sich in ihnen geltend und erzeugt im Rahmen der grossen und allgemeinen Gesetzmässigkeiten die feinste Individualisierung.

Die Form der Dissociationskonstanten als Produkt von Faktoren, $c = c_1 . c_2 . c_3 \ldots .$, hat eine tiefere Bedeutung, die man erkennt, wenn man auf die Dissociationsformel selbst zurückgeht. Dieselbe wird aus der mechanischen Wärmetheorie in folgender Gestalt erhalten [1]):

$$l \frac{p}{p_1 p_2} = \frac{\varrho}{R\tau} + C,$$

wo $p_1$ und $p_2$ die Partialdrucke der Zersetzungsprodukte, $p$ den des unzersetzten Stoffes, $\varrho$ die Dissociationswärme, $\tau$ die absolute Temperatur, $R$ die Gaskonstante und $C$ ein Wert ist, der nur eine Funktion der Temperatur ist, also bei konstanter Temperatur als eine Konstante betrachtet werden kann.

Im vorliegenden Falle ist $p_1 = p_2$, und da $p_1$ und $p$ proportional $\frac{m}{v}$ und $\frac{1-m}{v}$ zu setzen sind,[2]) so folgt $\frac{p}{p_1^2} = \frac{(1-m)v}{m^2}$ und somit

$$l \frac{(1-m)v}{m^2} = \frac{\varrho}{R\tau} + C$$

oder

$$l \frac{m^2}{(1-m)v} = -\frac{\varrho}{R\tau} + C'.$$

Nun ist die Affinitätskonstante $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$; da andererseits allgemein $k = k_1 . k_2 . k_3 \ldots .$ ist, so folgt

$$lk_1 + lk_2 + lk_3 + \ldots = -\frac{\varrho}{R\tau} + C'.$$

Die Konstante $C'$ hängt nur von den gewählten Einheiten und Ausgangspunkten der Zählung ab; erscheint daher in der Gleichung links eine Summe von Gliedern $lk$, so muss jedem derselben auf der rechten

[1]) Ostwald, Allgemeine Chemie 2, 723.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 276. 1888.

Seite ein Summand von der Form $-\frac{\varrho_n}{R\tau}$ entsprechen, so dass $\frac{\varrho}{R\tau}$ gleichfalls sich in eine Summe entsprechender Glieder $-\frac{1}{R\tau}(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \ldots)$ auflöst, von denen je ein $R_n$ und $\varrho_n$ einander korrespondieren.

Das heisst: Der natürliche Logarithmus der Dissociations- oder Affinitätskonstante ist (bis auf eine Konstante) proportional der Dissociationswärme der Säure beim Zerfall in ihre Jonen. Da derselbe sich erfahrungsgemäss aus einer Reihe von Summanden zusammensetzt, welche von der Natur und Lage der konstituierenden Atome abhängen, so ist auch die elektrolytische Dissociationswärme die Summe einer entsprechenden Anzahl von Gliedern, deren jedes von der Natur und Lage jedes einzelnen Atoms bestimmt wird.

Nun sind in diesem Falle die Dissociationswärmen das exakte Mass der Arbeitsgrössen, welche bei der Abtrennung des Säurewasserstoffatoms vom negativen Jon geleistet werden, da äussere Arbeit nicht in Frage kommt und der Zustand der beteiligten Stoffe dem der idealen Gase sehr nahe ist. Somit misst die Dissociationswärme das Potential oder die Kräftefunktion des Atomkomplexes an der entsprechenden Stelle und wir sehen, dass diese Kräftefunktion die Summe derjenigen Werte ist, welche die einzelnen Atome je nach ihrer Natur und Lage zum Gesamtwert beitragen. Und zwar bedingen solche Elemente, welche wie Chlor, Schwefel u. s. w. die Konstante $k$ erhöhen, eine Verminderung der Dissociationswärme, da $lk$ und $\varrho$ verschiedene Zeichen haben. Amid dagegen, welches die Konstante vermindert, erhöht die Dissociationswärme, d. h. vergrössert die zur Abtrennung des Säurewasserstoffs erforderliche Arbeit.

Durch diese Betrachtungen hat auch die von jeher erörterte Frage über den Zusammenhang zwischen chemischer Affinität und Reaktionswärme ihre prinzipielle Erledigung gefunden.

Mit diesem Ergebniss sehen wir die eminent konstitutive Eigenschaft der Affinitätsgrössen wiederum auf die additive Form zurückgeführt. Es geschah dies dadurch, dass der Einfluss der Konstitution oder der räumlichen Lage in die Summanden selbst aufgenommen wurde. Eine derartige Entwickelung steht der Theorie sämtlicher konstitutiver Eigenschaften bevor; wie denn dem menschlichen Geiste keine andere Form, unter welcher die gemeinschaftliche Wirkung verschiedener Elemente stattfinden kann, vorstellbar ist, als die der Summe.

---

## Nachtrag.

Um die Benutzung des ausgedehnten Zahlenmaterials zu erleichtern, habe ich nachstehend in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt:

1. Die Namen.
2. Die Formeln der untersuchten Säuren.
3. Die Seite, auf welcher sie besprochen sind.
4. Die Affinitätskonstante *K*.

| | | |
|---|---|---|
| *m*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3)COOH$ | 263 | 0·0085 |
| *o*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3)COOH$ | 263 | 0·0236 |
| *p*-Acetamidobenzoësäure, $C^6H^4(NHCOCH^3)COOH$ | 263 | 0·0052 |
| *m*-Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4(OCOCH^3)COOH$ | 265 | 0·0099 |
| *o*-Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4(OCOCH^3)COOH$ | 264 | 0·0333 |
| *p*-Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4(OCOCH^3)COOH$ | 265 | 0·0042 |
| Acetursäure, $CH^2(NHOCOCH^3)COOH$ | 190 | 0·0230 |
| Acrylsäure, $C^2H^3CO^2H$ | 273 | 0·0056 |
| Adipinsäure, $C^4H^8(CO^2H)^2$ | 283 | 0·00371 |
| Äpfelsäure, $C^2H^3(OH)(CO^2H)^2$ | 370 | 0·0395 |
| Äthylglycolsäure, $CH^2(OC^2H^5)COOH$ | 184 | 0·0234 |
| Äthylmalonsäure, $C^3H^6(CO^2H)^2$ | 284 | 0·127 |
| Ameisensäure, $HCOOH$ | 174 | 0·0214 |
| *m*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4NH^2.COOH$ | 262 | 0·003(?) |
| *o*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4NH^2.COOH$ | 261 | 0·001(?) |
| *p*-Amidobenzoësäure, $C^6H^4NH^2.COOH$ | 262 | 0·001(?) |
| *m*-Amidobenzolsulfosäure, $C^6H^4(NH^2).SO^3H$ | 406 | 0·0185 |
| *o*-Amidobenzolsulfosäure, $C^6H^4(NH^2).SO^3H$ | 406 | 0·330 |
| *p*-Amidobenzolsulfosäure, $C^6H^4(NH^2).SO^3H$ | 406 | 0·0581 |
| Angelikasäure, $C^4H^7.COOH$ | 243 | 0·0051 |
| Anissäure, $C^6H^4(OCH^3)COOH$ | 266 | 0·0032 |
| Atropasäure, $CH^2C.(C^6H^5)CO^2H$ | 276 | 0·0143 |
| Benzalmalonsäure, $C^6H^5C:C(CO^2H)^2$ | 369 | 0·408 |
| Benzoësäure, $C^6H^5.COOH$ | 246 | 0·0060 |
| Bernsteinsäure, $C^2H^4(CO^2H)^2$ | 282 | 0·00665 |
| Brenzschleimsäure, $C^4H^3O.CO^2H$ | 385 | 0·0707 |
| Brenzweinsäure, $C^3H^6(CO^2H)^2$ | 285 | 0·0086 |
| Bromamidobenzolsulfosäure, (1, 2, 5) $C^6H^4BrNH^2.SO^3H$ | 408 | 1·67 |
| Bromamidobenzolsulfosäure, (1, 3, 6) $C^6H^4Br.NH^2SO^3H$ | 409 | 0·072 |
| *m*-Brombenzoësäure, $C^6H^4Br.COOH$ | 256 | 0·0137 |
| *o*-Brombenzoësäure, $C^6H^4Br.COOH$ | 256 | 0·145 |
| Bromamido-*p*-Sulfotoluolsäure, $C^7H^5Br(NH^2)^2SO^3H$ | 413 | 0·0172 |
| Bromnitrobenzoësäure, $C^6H^3BrNO^2.COOH$ | 261 | 1·4 |
| *α*-Bromzimmtsäure, $C^6H^5C^2HBr.CO^2H$ | 278 | 1·44 |
| *β*-Bromzimmtsäure, $C^6H^5C^2HBr.CO^2H$ | 278 | 0·093 |
| Buttersäure, $C^3H^7.COOH$ | 175 | 0·00149 |
| Capronsäure, $C^5H^{11}.COOH$ | 176 | 0·00145 |
| Carbaminthioglycolsäure, $CH^2(SCONH^2)COOH$ | 180 | 0·0246 |
| Chinaldinsäure, $C^9H^6N.CO^2H$ | 395 | 0·0012 |
| Chininsäure, $C^{10}H^8ONCO^2H$ | 395 | 0·0009 |

| | | |
|---|---|---|
| Chinolinsäure, $C^5H^3N(CO^2H)^2$ | 389 | 0·30 |
| *m*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$ | 255 | 0·0155 |
| *o*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$ | 255 | 0·132 |
| *p*-Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$ | 256 | 0·0093 |
| *α*-Chlorcrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$ | 244 | 0·072 |
| *β*-Chlorcrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$ | 245 | 0·0144 |
| *α*-Chlorisocrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$ | 244 | 0·158 |
| *β*-Chlorisocrotonsäure, $C^3H^4Cl.COOH$ | 245 | 0·0095 |
| *o*-Chloroxanilsäure, $CONHC^6H^4Cl.CO^2H$ | 288 | 2·03 |
| *p*-Chloroxanilsäure, $CONHC^6H^4Cl.CO^2H$ | 288 | 1·40 |
| Chlorphtalsäure, $C^6H^3Cl.(CO^2H)^2$ | 378 | 2·5 |
| *m*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4CO(NHC^6H^4Cl)CO^2H$ | 373 | 0·00209 |
| *o*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4CO(NHC^6H^4Cl)CO^2H$ | 373 | 0·00208 |
| *p*-Chlorsuccinanilsäure, $C^2H^4CO(NHC^6H^4Cl)CO^2H$ | 373 | 0·00209 |
| Cinchomeronsäure, $C^5H^3N(CO^2H)^2$ | 389 | 0·21 |
| Cinchoninsäure, $C^9H^6N.CO^2H$ | 395 | 0·0013 |
| Citraconsäure, $C^3H^4(CO^2H)^2$ | 382 | 0·340 |
| Crotonsäure, $C^3H^5COOH$ | 241 | 0·00204 |
| *o*-Cumarsäure, $C^6H^4(OH)C^2H^2CO^2H$ | 277 | 0·00214 |
| *p*-Cumarsäure, $C^6H^4(OH)C^2H^2CO^2H$ | 277 | 0·00216 |
| Cuminsäure, $C^6H^4(C^3H^7)CO^2H$ | 271 | 0·0050 |
| *m*-Cyanbenzoesäure, $C^6H^4CN.COOH$ | 258 | 0·0199 |
| Cyanessigsäure, $CH^2CN.COOH$ | 179 | 0·370 |
| Dehydracetsäure, $C^8H^8O^4$ | 400 | 0·00053 |
| Diamidobenzolsulfosäure, $C^6H^3(NH^2)^2SO^3H$ | 407 | 0·0050 |
| Diamido-*p*-Sulfotoluolsäure, $C^7H^6(NH^2)^2SO^3H$ | 413 | 0·0047 |
| *α*-Diäthylbernsteinsäure, $C^6H^{12}(CO^2H)^2$ | 286 | 0·0343 |
| *p*-Diäthylenbernsteinsäure, $C^6H^{12}(CO^2H)^2$ | 286 | 0·0245 |
| Diäthylprotocatechusäure, $C^6H^3(OC^2H^5)^2COOH$ | 267 | 0·00338 |
| Dibromamidobenzolsulfosäure, (1, 2, 4, 5) $C^6H^3Br^2NH^2SO^3H$ | 408 | 7·9 |
| Dibromamidobenzolsulfosäure, (1, 3, 4, 6) $C^6H^3Br^2NH^2SO^3H$ | 410 | 2·5 |
| Dibromgallussäure, $C^6Br^2(OH)^3COOH$ | 257 | 1·21 |
| Dichloressigsäure, $CHCl^2.COOH$ | 177 | 5·14 |
| Diglycolsäure $O(CH^2.COOH)^2$ | 186 | 0·11 |
| Dimethylmalonsäure, $C^3H^6(CO^2H)^2$ | 285 | 0·077 |
| *αα′*- Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N.(CO^2H)^2$ | 391 | 0·34 |
| *αγ*-Dimethylpyridindicarbonsäure, $C^5H(CH^3)^2N(CO^2H)^2$ | 392 | 0·55 |
| Dinitrocapronsäure, $C^5H^9(NO^2)^2COOH$ | 196 | 0·0694 |
| Dioxybenzoësäure, symm. (1, 3, 5) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 251 | 0·0091 |
| Dipyridylcarbonsäure, $C^{10}H^7N^2CO^2H$ | 396 | 0·002 |
| Dipyridyldicarbonsäure, $C^{10}H^6N^2(CO^2H)^2$ | 396 | 0·032 |
| Dithiodiglycolsäure, $S^2(CH^2COOH)^2$ | 188 | 0·065 |
| Essigsäure, $CH^3COOH$ | 174 | 0·00180 |
| *m*-Fluorbenzoësäure, $C^6H^4FlCOOH$ | 258 | 0·0136 |
| Fumarsäure, $C^2H^2(CO^2H)^2$ | 380 | 0·093 |
| Gallussäure, (1, 3, 4, 5) $C^6H^2(OH)^3COOH$ | 252 | 0·0040 |
| Glutarsäure, $C^3H^6(CO^2H)^2$ | 283 | 0·00475 |

| | | |
|---|---|---|
| Glycerinsäure, $CH^2(OH)CH(OH)COOH$ | 192 | 0·0228 |
| Glycolsäure, $CH^2OH.COOH$ | 183 | 0·0152 |
| Glyoxalsäure, $CHO.COOH$ | 188 | 0·0474 |
| Hemipinsäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(CO^2H)^2$ | 268 | 0·145 |
| Hippursäure, $CH^2(NHOCOC^6H^5)COOH$ | 190 | 0·0222 |
| Hydratropasäure, $CH^3CH(C^6H^5)CO^2H$ | 271 | 0·00425 |
| Hydroparacumarsäure, $C^6H^4(OH)C^2H^4CO^2H$ | 273 | 0·00173 |
| Hydrosorbinsäure, $C^5H^9CO^2H$ | 274 | 0·00241 |
| Hydrozimmtsäure, $CH^2(C^6H^5)CH^2.CO^2H$ | 271 | 0·00227 |
| Isobuttersäure, $C^3H^7.COOH$ | 175 | 0·00144 |
| Isocinchomeronsäure, $C^5H^3N.(CO^2H)^2$ | 389 | 0·43 |
| Isocrotonsäure, $C^3H^5.CO^2H$ | 242 | 0·0036 |
| Isodehydracetsäure, $C^7H^7O^2.CO^2H$ | 401 | 0·523 |
| Isonicotinsäure, $C^5H^4N.CO^2H$ | 387 | 0·00109 |
| Isovanillinsäure, $C^6H^3(OH)(OCH^3)COOH$ | 267 | 0·00318 |
| Itaconsäure, $C^3H^4(CO^2H)^2$ | 383 | 0·0120 |
| β-Jodpropionsäure, $CH^2J.CH^2.COOH$ | 193 | 0·0090 |
| Kampherkohlensäure, $C^{10}H^{15}O.CO^2H$ | 404 | 0·0174 |
| Kamphersäure, $C^8H^{14}(CO^2H)^2$ | 402 | 0·00225 |
| Kampholsäure, $C^{10}H^{18}O^2$ | 405 | 0·00044 |
| Kamphoronsäure, $C^7H^{12}O^2(CO^2H)^2$ | 403 | 0·0175 |
| Korksäure, $C^6H^{12}(CO^2H)^2$ | 283 | 0·00258 |
| Lävulinsäure, $C^4H^7O.COOH$ | 193 | 0·00255 |
| Lutidinsäure, $C^5H^3N(CO^2H)^2$ | 389 | 0·60 |
| Maleïnsäure, $C^2H^2(CO^2H)^2$ | 380 | 1·17 |
| Malonanilsäure, $CH^2(CONHC^6H^5)CO^2H$ | 370 | 0·0196 |
| Malonsäure, $CH^2(CO^2H)^2$ | 282 | 0·158 |
| Mandelsäure, $C^6H^5(CHOH)CO^2H$ | 272 | 0·0417 |
| Mesaconsäure, $C^3H^4(CO^2H)^2$ | 382 | 0·0790 |
| Methyläthylacrylsäure, $C^5H^9.CO^2H$ | 275 | 0·00111 |
| Methylglycolsäure, $CH^2OCH^3.CO^2H$ | 184 | 0·0335 |
| Methylmalonsäure, $C^2H^4(CO^2H)^2$ | 284 | 0·087 |
| α-Methylpyridindicarbonsäure, $C^5H^2(CH^3)N.(CO^2H)^2$ | 391 | 0·20 |
| Methylsalicylsäure, $C^6H^4(OCH^3)COOH$ | 266 | 0·0082 |
| Milchsäure, $CH^3CH(OH)COOH$ | 191 | 0·0138 |
| Monobromessigsäure, $CH^2Br.COOH$ | 178 | 0·138 |
| Monobromgallussäure, $C^6HBr(OH)^3COOH$ | 257 | 0·0591 |
| Monochloressigsäure, $CH^2Cl.COOH$ | 176 | 0·155 |
| Mononitrocapronsäure, $C^5H^{10}(NO^2)COOH$ | 196 | 0·0123 |
| Nicotinsäure, $C^5H^4N.CO^2H$ | 386 | 0·00137 |
| m-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4NO^2.COOH$ | 259 | 0·0345 |
| o-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4NO^2.COOH$ | 259 | 0·616 |
| p-Nitrobenzoësäure, $C^6H^4NO^2.COOH$ | 259 | 0·0396 |
| o-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2)COOH$ | 185 | 0·158 |
| p-Nitrophenylglycolsäure, $CH^2(OC^6H^4NO^2)COOH$ | 185 | 0·153 |
| o-Nitrophenylpropiolsäure, $C^6H^4NO^2.C^2.CO^2H$ | 280 | 1·06 |

| | | |
|---|---|---|
| α-Nitrophtalsäure, $C^6H^3NO^2(CO^2H)^2$ | 377 | 1·22 |
| β-Nitrophtalsäure, $C^6H^3NO^2(CO^2H)^2$ | 377 | 0·60 |
| o-Nitrosalicylsäure, $C^6H^3(OH)NO^2.COOH$ | 260 | 1·57 |
| p-Nitrosalicylsäure, $C^6H^3(OH)NO^2.COOH$ | 260 | 0·89 |
| Opiansäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(COH)CO^2H$ | 268 | 0·0882 |
| Oxalsäure, $(CO^2H)^2$ | 281 | 10 |
| p-Oxaltoluidsäure, $CONHC^7H^8.CO^2H$ | 288 | 0·88 |
| Oxalursäure, $CONHCONH^2.CO^2H$ | 287 | 4·5 |
| Oxaminsäure, $CONH^2.CO^2H$ | 286 | 0·80 |
| Oxanilsäure, $CONHC^6H^5.CO^2H$ | 287 | 1·21 |
| m-Oxybenzoësäure, $C^6H^4(OH)COOH$ | 247 | 0·0087 |
| o-Oxybenzoësäure, $C^6H^4(OH)COOH$ | 247 | 0·102 |
| p-Oxybenzoësäure, $C^6H^4(OH)COOH$ | 247 | 0·00286 |
| Oxycinchomeronsäure, $C^5H^2(OH)N.(CO^2H)^2$ | 390 | 1·67 |
| Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2CH(OH)COOH$ | 195 | 0·0106 |
| α-Oxykamphoronsäure, $C^9H^{14}O^7$ | 403 | 0·320 |
| β-Oxykamphoronsäure, $C^9H^{14}O^7$ | 404 | 0·65 |
| Oxymenthylsäure, $C^{10}H^{18}O^3$ | 405 | 0·00210 |
| α-Oxypicolinsäure, $C^5H^3(OH)CO^2H$ | 387 | 0·0005 |
| β-Oxypropionsäure, $CH^2(OH).CH^2.COOH$ | 191 | 0·00311 |
| Oxysalicylsäure, (1, 2, 3) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 248 | 0·114 |
| Oxysalicylsäure, (1, 2, 5) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 248 | 0·108 |
| Oxyterephtalsäure, $C^6H^3(OH)(CO^2H)^2$ | 377 | 0·25 |
| Papaverinsäure, $C^{13}H^{11}O^3N.(CO^2H)^2$ | 398 | 0·09 |
| Paraorsellinsäure, $C^6H^3(OH)^2(CH^3)COOH$ | 254 | 4·1 |
| Phenylamidoessigsäure, $CH^2(NHC^6H^5)COOH$ | 189 | 0·00390 |
| Phenylglycolsänre, $CH^2(OC^6H^5)COOH$ | 184 | 0·0756 |
| Phenyllutidindicarbonsäure, $C^5(CH^3)^2(C^6H^5)N.(CO^2H)^2$ | 394 | 0·012 |
| Phenylpropiolsäure, $C^6H^5.C^2.CO^2H$ | 279 | 0·59 |
| α-Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^7N.(CO^2H)^2$ | 398 | 0·012 |
| β-Phenylpyridindicarbonsäure, $C^{11}H^7N(CO^2H)^2$ | 397 | 0·011 |
| Phloretinsäure, $CH^3CH(C^6H^4OH)CO^2H$ | 273 | 0·00203 |
| Phloroglucincarbonsäure, (1, 2, 4, 6) $C^6H^2(OH)^3COOH$ | 253 | 2·1 |
| Phtalamidoessigsäure, $CH^2(NC^2O^2C^6H^4)COOH$ | 191 | 0·100 |
| Phtalaminsäure, $C^6H^4.CONH^2.CO^2H$ | 379 | 0·0660 |
| o-Phtalsäure, $C^6H^4(CO^2H)^2$ | 376 | 0·121 |
| m-Phtalsäure, $C^6H^4(CO^2H)^2$ | 376 | 0·0287 |
| Phtalursäure, $C^6H^4CO(NHCONH^2)CO^2H$ | 379 | 0·0290 |
| Picolinsäure, $C^5H^4N.CO^2H$ | 385 | 0·0003 |
| Pimelinsäure, $C^5H^{10}(CO^2H)^2$ | 283 | 0·00357 |
| Propionsäure, $C^2H^5COOH$ | 175 | 0·00134 |
| Protocatechusäure, (1, 3, 4) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 250 | 0·0033 |
| o-Pyridinbenzoësäure, $C^{11}H^8N.CO^2H$ | 397 | 0·0005 |
| ββ'- Pyridindicarbonsäure, $C^5H^3N(CO^2H)^2$ | 389 | 0·15 |
| Pyrogallolcarbonsäure, (1, 2, 3, 4) $C^6H^2(OH)^3COOH$ | 253 | 0·055 |
| α-Resorcylsäure, (1, 2, 4) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 249 | 0·0515 |
| β-Resorcylsäure, (1, 2, 6) $C^6H^3(OH)^2COOH$ | 249 | 5·0 |

| | | |
|---|---|---|
| Rhodanessigsäure, $CH^2SCN.COOH$ | 179 | 0·0265 |
| Salicylsäure, $C^6H^4(OH).COOH$ | 247 | 0·102 |
| Sebacinsäure, $C^8H^{16}(CO^2H)^2$ | 284 | 0·00234 |
| Senfölessigsäure, $C^3H^3O^2SN$ | 181 | 0·00024 |
| Sorbinsäure, $C^5H^7.CO^2H$ | 274 | 0·00173 |
| Succinanilsäure, $C^2H^4CO(NHC^6H^5)CO^2H$ | 373 | 0·00203 |
| Succinthionursäure, $C^2H^4CO(NHCSNH^2)CO^2H$ | 375 | 0·00333 |
| o-Succintoluidsäure, $C^2H^4CO(NHC^7H^8)CO^2H$ | 374 | 0·00208 |
| p-Succintoluidsäure, $C^2H^4CO(NHC^7H^8)CO^2H$ | 374 | 0·00193 |
| Succinursäure, $C^2H^4CO(NHCONH^2)CO^2H$ | 375 | 0·00311 |
| Tartronsäure, $CH(OH)(CO^2H)^2$ | 369 | 0·107 |
| Terebinsäure, $C^6H^9O^2.CO^2H$ | 402 | 0·0265 |
| Tetrolsäure, $C^3H^3.COOH$ | 246 | 0·246 |
| Thiacetsäure, $CH^3.COSH$ | 182 | 0·0469 |
| Thiodiglycolsäure, $S(CH^2COOH)^2$ | 187 | 0·048 |
| Thioglycolsäure, $CH^2SH.COOH$ | 182 | 0·0225 |
| α-Thiophensäure, $C^4H^3S.CO^2H$ | 384 | 0·0302 |
| Tiglinsäure, $C^4H^7.COOH$ | 243 | 0·00096 |
| Toluidinsulfosäure, (1, 3, 4) $C^7H^7NH^2SO^3H$ | 411 | 0·0236 |
| m-Toluidinsulfosäure, $C^7H^7.NH^2SO^3H$ | 412 | 0·0357 |
| o-Toluidinsulfosäure, $C^7H^7NH^2SO^3H$ | 412 | 0·0750 |
| p-Toluidinsulfosäure, $C^7H^7.NH^2SO^3H$ | 412 | 0·0777 |
| α-Toluylsäure, $C^7H^7CO^2H$ | 270 | 0·00556 |
| m-Toluylsäure, $C^7H^7.CO^2H$ | 270 | 0·00514 |
| o-Toluylsäure, $C^7H^7.CO^2H$ | 269 | 0·0120 |
| p-Toluylsäure, $C^7H^7.CO^2H$ | 270 | 0·00515 |
| Traubensäure, $C^2H^2(OH)^2(CO^2H)^2$ | 372 | 0·097 |
| Trichlorbuttersäure, $C^3H^4Cl^3.COOH$ | 194 | 10 |
| Trichloressigsäure, $CCl^3.COOH$ | 178 | 121 |
| Trichlormilchsäure, $CCl^3CH(OH)COOH$ | 194 | 0·465 |
| Tropasäure, $CH^2(OH)CH(C^6H^5).CO^2H$ | 272 | 0·00750 |
| Umbellsäure, $C^6H^3(OH)^2C^2H^2CO^2H$ | 277 | 0·00188 |
| Valeriansäure, $C^4H^9.COOH$ | 176 | 0·00161 |
| Vanillinsäure, $C^6H^3(OH)(OCH^3)COOH$ | 266 | 0·00298 |
| Veratrumsäure, $C^6H^3(OCH^3)^2COOH$ | 267 | 0·00361 |
| l-Weinsäure, $C^2H^2(OH)^2(CO^2H)^2$ | 372 | 0·097 |
| r-Weinsäure, $C^2H^2(OH)^2(CO^2H)^2$ | 371 | 0·097 |
| Xylidinsulfosäure, $C^6H^{10}NH^2.SO^3H$ | 411 | 0·0440 |
| Zimmtsäure, $CH(C^6H^5).CH.CO^2H$ | 276 | 0·00355 |

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium. Dezember 1888.

# Über die Dichtigkeit und die Ausdehnung von Salzlösungen.

Von

G. J. W. Bremer.[1])

(Mit Tafel X.)

Diese Abhandlung enthält die Beschreibung einer Untersuchungsreihe über die Dichtigkeit und die Ausdehnung von Chlorcalcium- und Natriumcarbonatlösungen.

Die Dichtigkeit wurde gemessen mit dem Tarierfläschchen (Pyknometer), ausgenommen wenn die Temperatur der Lösung niedriger war, als die der Umgebung, in welchem Falle das Dilatometer angewendet wurde. Das Pyknometer und sein eingeschliffener Stöpsel mit feiner Durchbohrung werden ganz mit der Lösung gefüllt. Das Pyknometer wird alsdann in einem grossen Becherglase mit Wasser befestigt, so dass es fast ganz untertaucht, und wird neben dem Thermometer aufgehängt. Es wird gesorgt, dass das Wasser die Temperatur der Umgebung hat, und sobald die Lösung im Pyknometer dieselbe Temperatur besitzt, wird das Tröpfchen der Salzlösung, das über dem Kapillarröhrchen steht, mit Filtrierpapier aufgesogen und die Temperatur mit einem Fernrohr abgelesen. Das Fläschchen wird dann aus dem Wasser gehoben, getrocknet und gewogen. Um die Verdampfung während der Wägung zu verhindern, wird das Rohr des Stöpsels mit einem aufgeschliffenen gläsernen Glöckchen verschlossen.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit bei höheren Temperaturen wird das Becherglas mit Wasser und das darin sich befindende Pyknometer auf einem Sandbade erhitzt. Während der Erwärmung wird das Wasser mit einem Glasstabe gerührt. Hat die Temperatur die gewünschte Höhe erreicht, so wird sie einige Zeit konstant erhalten. Sobald die Lösung im Tarierfläschchen aufgehört hat sich auszudehnen, was sich daran erkennen lässt, dass aus dem abgetrockneten Kapillarrohr des Stöpsels keine neuen

[1]) Vom Verfasser aus Rec. Trav. Chim. 7, 269 im Auszuge mitgeteilt.

Tröpfchen hervorkommen, wird das Fläschchen in kaltem Wasser abgekühlt, getrocknet und gewogen.

Die Temperaturen werden mit einem Baudinschen, in Fünftelgrade geteilten Thermometer, welches mit einem Kewschen Thermometer verglichen ist, gemessen. Zuvor wird das Thermometer immer auf 100° gebracht, um den Nullpunkt herabzusetzen („Le zéro déprimé“ von Pernet). Hierdurch kommt man dem Herabsteigen des Nullpunktes während der Erwärmung zuvor. Von diesem herabgesetzten Nullpunkte an werden die Temperaturen gezählt.

Die ersten Beobachtungen sind zwischen der angegebenen Temperatur und ungefähr 70° genommen. Später erschien es dem Verfasser wünschenswert, diese Temperaturgrenzen auszudehnen, so dass von einigen Lösungen Dichtigkeiten bei Temperaturen von unter Null an bis zu 100° bestimmt sind.

Für die Beobachtung in der Nähe von 100° wurde das Pyknometer in Wasser gesetzt, das in einem offenen kupfernen Gefässe kochte. Es wurde dann angenommen, dass die Temperatur der Lösung im Fläschchen die Siedetemperatur des Wassers bei dem zu der Zeit herrschenden Drucke der Luft war. Die Methode des Tarierfläschchens wurde nicht angewendet bei Temperaturen, welche niedriger waren als die der Umgebung, weil Wasserdampf aus der Luft während der Wägung auf das abgekühlte Fläschchen sich niederschlagen würde. Darum wurde in diesem Falle das Dilatometer angewendet.

Das von Geissler in Bonn verfertigte Dilatometer besteht aus einem 6 $cm^3$ fassenden Fläschchen mit einem eingeschliffenen hohlen Glasstöpsel, der zu einem engen, in Millimeter geteilten Rohr verlängert ist. Oben hat das Rohr eine Erweiterung, welche durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen wird, um die Verdampfung der Lösung im Dilatometer zu verhindern. Wenn das Fläschchen mit der Lösung gefüllt ist, steckt man langsam das Rohr mit dem Stöpsel hinein, wodurch die Flüssigkeit in das Rohr aufsteigt. Das Rohr und das Fläschchen werden alsdann durch eine dazu geeignete Klemme aneinander befestigt. Weil das Rohr nicht bei jedem Versuche vollkommen gleich tief in den Hals des Fläschchens getrieben wird, so ist das Volumen des Dilatometers bis zum Nullpunkt des Rohres auch nicht absolut konstant.[1]

Um diese Schwierigkeit aufzuheben, wurden immer das Gewicht und die Dichtigkeit der Lösungen im Dilatometer bestimmt, woraus sich das

---

[1]) Vorläufige Versuche durch Wägung, zweimal mit Quecksilber, einmal mit Wasser, gaben die Volumen: 5991·3 $mm^3$, 5993·7 $mm^3$ und 5992·5 $mm^3$.

Volumen ergiebt. Die Dichtigkeit wurde mit dem Tarierfläschchen gemessen und dabei gesorgt, dass die Lösung dieselbe Temperatur hatte, wie diejenige des Dilatometers. Der Stand der Flüssigkeit im Dilatometer wurde immer mit dem Fernrohre abgelesen.

Die Abteilungen des Dilatometerrohres sind calibriert durch einen Quecksilberfaden, dessen Gewicht den Inhalt der Abteilungen ergiebt. Die Resultate dieser Messungen sind zusammengestellt in einer Tabelle, welche die mittlere Kapazität jeder Gruppe von 10 mm erkennen lässt. Der Inhalt einer Abteilung, welcher an einem Ende des Rohres 0·521 mm³ beträgt, verändert sich kontinuierlich, bis er am anderen Ende 0·496 mm³ geworden ist.

Die Lösungen werden in gläsernen Kölbchen mit eingeschliffenen hohlen Glasstöpseln, welche sich in ein Rohr mit Glashahn fortsetzen, zubereitet. Man wägt das wasserfreie Salz im geschlossenen Kölbchen, löst es in Wasser und kocht die Lösung mit offenem Hahne zur Vertreibung der Luft. Wenn die Luft ausgetrieben ist, schliesst man das Kölbchen und kühlt die Lösung ab. Nach der Abkühlung öffnet man den Hahn, um die Luft wieder eintreten zu lassen und wägt. Sofort wird alsdann das Pyknometer mit der Lösung gefüllt, damit sie frei von Luft bleibe.

Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert, und die Gewichte sind nach einem Normalgewicht des Aichamtes zu Rotterdam geaicht.

---

### Die Dichtigkeit und die Ausdehnung von Chlorcalciumlösungen.

Das wasserfreie Chlorcalcium reagierte neutral und war frei von Eisen, Magnesium und Alkalimetallen. Der Chlorgehalt wurde gefunden zu 63·67 %, berechnet 63·96 %.

Die Untersuchungen sind mit sieben Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt.

Es zeigte sich, dass die Dichtigkeit $d$, bei $t$ Grad, sich wiedergeben lässt durch die Formel:

$$d = d_0 (1 - at - bt^2).$$

$d_0$, $a$ und $b$ sind konstante Grössen, welche nur von der Konzentration der Lösungen abhängen.

Anfänglich wurden $d_0$, $a$ und $b$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, später ist diese Methode verlassen worden, weil sie zu weitläufige Rechnungen veranlasst und es dem Verfasser ausserdem klar wurde, dass er hinlänglich genaue Resultate erhalten könnte, wenn er zur Berechnung dieser Grössen drei beobachtete Werte von $d$ wählte. Die Dichtigkeiten sind berechnet nach der Formel:

$$d = \frac{m}{w}\{1 + g(t' - t)\}(\Delta - \lambda') + \lambda.$$

$m$ = Gewicht der Lösung im Fläschchen.
$w$ = Gewicht des luftfreien Wassers im Fläschchen bei $t'^0$.
$g$ = Kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases.
$\Delta$ = Dichtigkeit des Wassers bei $t^{0'}$.
$\lambda'$ = Dichtigkeit der Luft während der Wägung des Fläschchens mit Wasser.
$\lambda$ = Dichtigkeit der Luft während der Wägung des Fläschchens mit Salzlösung.

### Lösung I.

4·4295 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Berechnung der konstanten Grössen $d_0$, $a$ und $b$ in der Gleichung $d = d_0(1 - at - bt^2)$ mittelst der Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0{\cdot}5186645 - 6 \quad b = 0{\cdot}000003301$
$log.\ a = 0{\cdot}0515755 - 4 \quad a = 0{\cdot}0001126$
$log\ d_0 = 0{\cdot}0154393 \quad d_0 = 1{\cdot}03619$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 15·65° | 1·03336 | 1·03353 | — 0·00017 |
| 20·11° | 1·03273 | 1·03246 | + 0·00027 |
| 28·60° | 1·02989 | 1·03005 | — 0·00016 |
| 33·40° | 1·02856 | 1·02846 | + 0·00010 |
| 39·25° | 1·02640 | 1·02634 | + 0·00006 |
| 46·01° | 1·02348 | 1·02358 | — 0·00010 |
| 52·76° | 1·02051 | 1·02051 | 0 |
| 63·23° | 1·01516 | 1·01514 | + 0·00002 |

### Lösung II.

7·4966 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0{\cdot}4357485 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002727$
$log.\ a = 0{\cdot}2172268 - 4 \quad a = 0{\cdot}0001649$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}02509246 \quad d_0 = 1{\cdot}059479$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 13·18° | 1·05661 | 1·05667 | — 0·00006 |
| 20·97° | 1·05453 | 1·05454 | — 0·00001 |
| 26·48° | 1·05292 | 1·05283 | + 0·00009 |
| 33·27° | 1·05053 | 1·05047 | + 0·00006 |
| 38·45° | 1·04849 | 1·04849 | 0 |
| 44·70° | 1·04583 | 1·04590 | — 0·00007 |
| 49·93° | 1·04354 | 1·04355 | — 0·00001 |
| 54·93° | 1·04120 | 1·04116 | + 0·00004 |
| 60·02° | 1·03855 | 1·03858 | — 0·00003 |

### Lösung II*.

7·4913 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Beobachtungen sind gemacht zwischen den Temperaturen — 6·01° bis 99·73°.

Die Resultate lassen sich nicht gut resumieren durch eine Formel von der Form $d = d_0\,(1 - at - bt^2)$, deshalb ist die Rechnung in zweien vorgenommen. Zur ersten sind die Beobachtungen bei den Temperaturen $t = 17{\cdot}13^0$, $t' = 35{\cdot}84^0$, $t'' = 58{\cdot}86^0$ verwendet, zur zweiten jene bei den Temperaturen $t = 48{\cdot}24^0$, $t' = 66{\cdot}75^0$, $t'' = 99{\cdot}73^0$.

Die konstanten Grössen $a$ und $b$ sind berechnet durch die Formeln:

$$d - d' = (dt' - d't)\,a + (dt'^2 - d't^2)\,b \qquad \text{(A)}$$

und

$$d - d'' = (dt'' - d''t)\,a + (dt''^2 - d''t^2)\,b. \qquad \text{(B)}$$

Die erste Formel giebt:

$log.\ b = 0{\cdot}4308503 - 6$ $\quad b = 0{\cdot}000002697$
$log.\ a = 0{\cdot}2234445 - 4$ $\quad a = 0{\cdot}0001672$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0254523$ $\quad d_0 = 1{\cdot}06036$

Die zweite Formel giebt:

$log.\ b = 0{\cdot}3631352 - 6$ $\quad b = 0{\cdot}000002307$
$log.\ a = 0{\cdot}2947838 - 6$ $\quad a = 0{\cdot}0001971$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0256825$ $\quad d_0 = 1{\cdot}06092$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| — 6·01° | 1·06015 | 1·06130 | — 0·00115 |
| 0° | 1·05982 | 1·06036 | — 0·00054 |
| 17·13° | 1·05648 | 1·05648 | 0 |
| 25·24° | 1·05408 | 1·05404 | + 0·00004 |
| 29·19° | 1·05284 | 1·05273 | + 0·00011 |
| 35·84° | 1·05036 | 1·05036 | 0 |
| 42·82° | 1·04751 | 1·04750 | + 0·00001 |
| 48·24° | 1·04513 | 1·04513[1] | 0 |
| 58·86° | 1·04001 | 1·04013 | — 0·00012 |
| 66·75° | 1·03605 | 1·03605 | 0 |
| 75·79° | 1·03098 | 1·03101 | — 0·00003 |
| 99·73° | 1·01571 | 1·01571 | 0 |

Man sieht hieraus, dass die beobachteten Werte bei 0° und — 6·01° kleiner sind als die berechneten, oder, was dasselbe ist, dass die Kontraktion der Lösung bei der Abkühlung bis zu — 6·01° kleiner ist, als das in der Formel ausgedrückte Gesetz fordert.

Man konnte sich aber hierauf gefasst machen, weil die nur wenig konzentrierte Lösung in ihrer Ausdehnung durch die Wärme nicht sehr vom Wasser verschieden sein kann. Es ist klar, dass die Dichtigkeit dieser Lösung bei — 6·01° ihrem Maximalwert sich nähert.

[1]) Dieser Wert ergiebt sich aus den beiden Berechnungen.

## Lösung III.

11·8658 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser. Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0{\cdot}3205292 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002092$
$log.\ a = 0{\cdot}3494751 - 4 \quad a = 0{\cdot}0002231$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0377665 \quad d_0 = 1{\cdot}090854$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 14·16° | 1·08688 | 1·08694 | — 0·00006 |
| 21·51° | 1·08456 | 1·08455 | + 0·00001 |
| 27·60° | 1·08243 | 1·08238 | + 0·00005 |
| 32·40° | 1·08056 | 1·08056 | 0 |
| 37·80° | 1·07842 | 1·07837 | + 0·00005 |
| 44·41° | 1·07556 | 1·07552 | + 0·00004 |
| 49·75° | 1·07309 | 1·07307 | + 0·00002 |
| 50·66° | 1·07252 | 1·07262 | — 0·00010 |
| 57·90° | 1·06905 | 1·06908 | — 0·00003 |
| 58·03° | 1·06901 | 1·06902 | — 0·00001 |
| 63·26° | 1·06628 | 1·06629 | — 0·00001 |
| 68·63° | 1·06342 | 1·06337 | + 0·00005 |

## Lösung IV.

13·6023 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die konstanten Grössen $a$ und $b$ sind nach den Gleichungen (A) und (B) berechnet. Dazu dienten die Beobachtungen bei $t = 15{\cdot}81^0$, $t' = 50{\cdot}77^0$, und $t'' = 100{\cdot}24^0$.

$log.\ b = 0{\cdot}2433144 - 6 \quad b = 0{\cdot}000001751$
$log.\ a = 0{\cdot}3943912 - 4 \quad a = 0{\cdot}0002480$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0441639 \quad d_0 = 1{\cdot}107042$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| — 5·17° | 1·10753 | 1·10841 | — 0·00088 |
| 0° | 1·10656 | 1·10704 | — 0·00048 |
| 15·81° | 1·10222 | 1·10222 | 0 |
| 24·10° | 1·09932 | 1·09930 | + 0·00002 |
| 35·24° | 1·09504 | 1·09496 | + 0·00008 |
| 44·02° | 1·09131 | 1·09120 | + 0·00011 |
| 50·77° | 1·08811 | 1·08811 | 0 |
| 56·47° | 1·08537 | 1·08536 | + 0·00001 |
| 73·08° | 1·07664 | 1·07663 | + 0·00001 |
| 100·24° | 1·06005 | 1·06005 | 0 |

Bei 0° und — 5·17° sind auch hier, wie bei Lösung II, die beobachteten Dichtigkeiten kleiner als die berechneten, aber die Differenzen sind kleiner. Bei diesen Temperaturen zieht die Lösung sich mehr zusammen, als die Lösung II, woraus man ersieht, dass das Maximum der Dichte bei niedriger Temperatur gefunden wird.

Übrigens ist es bemerkenswert, dass diese Lösung regelmässiger sich ausdehnt, als die Lösung II, denn dieselben Werte der konstanten Grössen $b$, $a$ und $d_0$ genügen bei der Berechnung der Dichtigkeiten zwischen 15·81° und 100·24°.

Lösung V.

20·928 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0{\cdot}0852156 - 6 \quad b = 0{\cdot}000001218$

$log.\ a = 0{\cdot}4948626 - 4 \quad a = 0{\cdot}0003125$

$log.\ d_0 = 0{\cdot}0621054 \quad d_0 = 1{\cdot}153733$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 6·79° | 1·15120 | 1·15122 | — 0·00002 |
| 17·76° | 1·14685 | 1·14689 | — 0·00004 |
| 22·47° | 1·14491 | 1·14492 | — 0·00001 |
| 28·85° | 1·14229 | 1·14216 | + 0·00013 |
| 34·95° | 1·13945 | 1·13941 | + 0·00004 |
| 41·11° | 1·13653 | 1·13653 | 0 |
| 53·69° | 1·13019 | 1·13033 | — 0·00014 |
| 62·53° | 1·12567 | 1·12570 | — 0·00003 |
| 68·24° | 1·12268 | 1·12259 | + 0·00009 |

Nachdem diese Beobachtungen schon gemacht waren, wurde der Entschluss gefasst, auch bei niedrigeren und höheren Temperaturen die Dichtigkeiten zu bestimmen. Die Lösung war jedoch nicht mehr luftfrei und darum wurde sie, nach Zusatz einer ganz kleinen Menge Wassers, wieder gekocht. Die Konzentration wurde dadurch 20·8455 g $CaCl_2$ in 100 g Wasser.

In der Voraussetzung, dass zwischen diesen weiteren Temperaturgrenzen dasselbe Ausdehnungsgesetz gültig sei, wurden nun die Dichtigkeiten mittelst derselben konstanten Grössen $a$ und $b$ berechnet, allein zufolge der kleinen Konzentrationsänderung ein wenig korrigiert.

Dadurch wurde $a = 0{\cdot}0003122$

$b = 0{\cdot}000001221$

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| — 6·65° | 1·15555 | 1·15591 | — 0·00036 |
| — 5·15° | 1·15504 | 1·15540 | — 0·00036 |
| — 3·86° | 1·15469 | 1·15495 | — 0·00026 |
| 0 | 1·15332 | 1·15358 | — 0·00026 |
| 12·62° | 1·14881 | 1·14881 | 0 |
| 14·38°[1]) | 1·14805 | 1·14811 | — 0·00006 |

[1]) Ausser den Beobachtungen bei 0° und bei den niedrigeren Temperaturen sind auch noch jene bei 14·38° und 16·21° mit dem Volumenometer gemacht.

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 16·21° | 1·14747 | 1·14747 | 0 |
| 63·74° | 1·12497 | 1·12490 | + 0·00007 |
| 77·89° | 1·11709 | 1·11698 | + 0·00011 |
| 86·10° | 1·11229 | 1·11213 | + 0·00016 |
| 100·27° | 1·10323 | 1·10330 | — 0·00007 |

Die beobachteten Dichtigkeiten bei den niedrigen Temperaturen sind auch kleiner als die berechneten, aber die Differenzen sind wieder kleiner als bei der Lösung IV. Übrigens ist die Übereinstimmung bei den hohen Temperaturen befriedigend.

### Lösung VI.

28·5534 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Mittelst der Beobachtungen bei $t = 17·97°$, $t' = 50·76°$ und $t'' = 99·80°$ sind die konstanten Grössen $a$ und $b$ berechnet.

$log.\ b = 0·9827195 - 7 \quad b = 0·000000961$
$log.\ a = 0·5134523 - 4 \quad a = 0·0003262$
$log.\ d_0 = 0·0813354 \quad d_0 = 1·205967$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| — 4·7° | 1·20792 | 1·20779 | + 0·00013 |
| 0° | 1·20605 | 1·20597 | + 0·00009 |
| 15·18° | 1·19972 | 1·19973 | — 0·00001 |
| 17·97° | 1·19852 | 1·19852 | 0 |
| 23·37° | 1·19613 | 1·19614 | — 0·00001 |
| 28·13° | 1·19390 | 1·19387 | + 0·00003 |
| 41·50° | 1·18765 | 1·18765 | 0 |
| 50·76° | 1·18301 | 1·18301 | 0 |
| 62·93° | 1·17666 | 1·17662 | + 0·00004 |
| 72·08° | 1·17155 | 1·17159 | — 0·00004 |
| 99·80° | 1·15517 | 1·15517 | 0 |

Bei dieser Konzentration ist also auch bei den niedrigen Temperaturen vollkommene Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten.

### Lösung VII.

31·5326 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0·9399212 - 7 \quad b = 0·000000871$
$log.\ a = 0·5346617 - 4 \quad a = 0·0003425$
$log.\ d_0 = 0·0863789 \quad d_0 = 1·220054$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 14·57° | 1·21375 | 1·21374 | + 0·00001 |
| 19·99° | 1·21126 | 1·21128 | — 0·00002 |
| 28·16° | 1·20746 | 1·20744 | + 0·00002 |

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 32·74° | 1·20522 | 1·20523 | — 0·00001 |
| 38·73° | 1·20227 | 1·20227 | 0 |
| 45·22° | 1·19898 | 1·19899 | — 0·00001 |
| 52·97° | 1·19495 | 1·19494 | + 0·00001 |
| 61·28° | 1·19045 | 1·19046 | — 0·00001 |

## Diskussion der Resultate.

Die für die konstanten Grössen $b$, $a$ und $d_0$ gefundenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Nr. | $C$ Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Wasser | $b$ | $a$ | $d_0$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 4·4295 | 0·000003301 | 0·0001126 | 1·03619 |
| II | 7·4966 | 0·000002727 | 0·0001649 | 1·05948 |
| II* | 7·4913 | 0·000002697 | 0·0001672 | 1·06036 |
| III | 11·8658 | 0·000002092 | 0·0002231 | 1·09085 |
| IV | 13·6023 | 0·000001751 | 0·0002480 | 1·10704 |
| V | 20·9280 | 0·000001218 | 0·0003125 | 1·15373 |
| VI | 28·5534 | 0·000000961 | 0·0003262 | 1·20597 |
| VII | 31·5326 | 0·000000871 | 0·0003425 | 1·22005 |

Hierbei ist zu beachten, dass in der Formel $d = d_0(1 - at - bt^2)$ die Grössen $d_0$, $a$ und $b$ nicht absolut unveränderlich sind. Sie sind konstant zwischen um so weiteren Temperaturgrenzen, als die Lösung konzentrierter ist.

### 1. Berechnung von $d_0$.

Es ist klar, dass $d_0$ eine Funktion der Konzentration sein muss. Es wird versucht, eine Form für diese Funktion zu finden, welche den Beobachtungen genügt.

In Betreff der Konzentration bei der Mischung von Essigsäure und Wasser macht Thomsen[1]) die Bemerkung, dass diese Konzentration eine einfache Funktion der Wassermenge ist, nämlich $r = \frac{4·8\,n}{n + 1·1}$, wenn $n$ die Anzahl der Wassermoleküle auf ein Molekül Essigsäure ist. Demnach ist $d = \frac{\text{Gewicht der Mischung}}{\text{Volum der Säure} + \text{Volum des Wassers} - r}$.

Auf analoge Art hat man in diesem Falle:

[1]) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen III, S. 14.

$$d = \frac{p + g}{g + \frac{p}{d'} - r}$$

$p$ ist das Gewicht $CaCl_2$ (oder $CaCl_2 + 6\,H_2O$), gelöst in $g$ g Wasser, $d'$ die Dichtigkeit des wasserfreien Salzes, $d$ die Dichtigkeit der Lösung.

Diese Gleichung kann zurückgeführt werden auf die Form:

$$d = \frac{p + g}{\alpha p + \beta}.$$

Es ist hierbei gleichgültig, ob man für $p$ das Gewicht von $CaCl_2$ nimmt oder das von $CaCl_2 + 6\,H_2O$, gelöst in 100 g Wasser.

Mittelst der Lösungen I und VI wird gefunden, wenn $p$ das Gewicht von $CaCl_2$ ist:

$$\log.\ \alpha = 0{\cdot}7881151 - 1 \quad \alpha = 0{\cdot}61393$$
$$\beta = 79{\cdot}7144$$ [1])

| Nr. | $p$ $CaCl_2$ | $d_0$ (gefunden) | $d_0$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 4·4295 | 1·0362 | 1·0362 | 0 |
| II | 7·4966 | 1·0595 | 1·0584 | + 0·0011 |
| II* | 7·4913 | 1·0603 | 1·0588 | + 0·0015 |
| III | 11·8658 | 1·0908 | 1·0906 | + 0·0002 |
| IV | 13·6023 | 1·1070 | 1·1030 | + 0·0040 |
| V | 20·9280 | 1·1537 | 1·1543 | — 0·0006 |
| VI | 28·5534 | 1·2060 | 1·2060 | 0 |
| VII | 31·5326 | 1·2201 | 1·2257 | — 0·0056 |

Die Summe der Fehler ist $\Sigma = + 0{\cdot}0006$ und beträgt, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, $\Sigma' = 0{\cdot}0130$.

Man kann $d_0$ auch berechnen nach der Formel:

$$d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$$

oder

$$d_0 - 1 = \alpha p + \beta p^2,$$

das heisst: Die Differenz zwischen der berechneten Dichtigkeit der Lösung bei 0° und der Dichtigkeit des Wassers ist eine einfache Funktion der Konzentration.

Man kann für $p$ das Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Wasser oder in 100 g der Lösung, und auch das Gewicht $CaCl_2 + 6\,H_2O$ in 100 g Wasser nehmen.

Am besten genügt das erstere, also $p$ = Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Wasser.

---

[1]) Wenn $p$ = Gewicht von $CaCl_2 + 6\,H_2O$ ist, so ergiebt sich:

$$\log.\ \alpha_1 = 0{\cdot}7966778 - 1 \quad \alpha_1 = 0{\cdot}62615$$
$$\beta_1 = 99{\cdot}32915.$$

$log.\ \alpha = 0 \cdot 9224652 - 3 \qquad \alpha = 0 \cdot 008365$

$log.\ \beta = 0 \cdot 6431633 - 5\,(-) \qquad \beta = -0 \cdot 00004397$

| Nr. | $p$ = Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Wasser | $d_0$ gefunden | $d_0$ berechnet | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 4·4295 | 1·0362 | 1·0362 | 0 |
| II | 7·4913 | 1·0603 | 1·0602 | + 0·0001 |
| II* | 7·4966 | 1·0595 | 1·0602 | — 0·0007 |
| III | 11·8658 | 1·0909 | 1·0931 | — 0·0022 |
| IV | 13·6023 | 1·1070 | 1·1057 | + 0·0013 |
| V | 20·9280 | 1·1537 | 1·1558 | — 0·0021 |
| VI | 28·5534 | 1·2060 | 1·2030 | + 0·0030 |
| VII | 31·5326 | 1·2201 | 1·2201 | 0 |

Die Summe der Fehler $\Sigma = 0 \cdot 0006$.

Die Summe der Fehler, abgesehen vom Vorzeichen, $\Sigma' = 0 \cdot 0094$.

Man sieht hieraus, dass die nach dieser Formel berechneten Werte noch etwas besser übereinstimmen mit jenen, welche aus den Beobachtungen hergeleitet sind, als die nach der Thomsenschen Formel berechneten. Übrigens muss erinnert werden, dass $d_0$ aus der Gleichung

$$d = d_0\,(1 - at - bt^2)$$

resultiert und dass nur $d$ direkt aus den Beobachtungen gefunden wird.

## 2. Der Ausdehnungskoeffizient $a$.

Dieser Koeffizient kann berechnet werden durch eine Gleichung von dieser Form:
$$a = c + xp + yp^2.$$

$p$ = Gewicht von $CaCl_2$ in 100 g Wasser

$c = 0 \cdot 00002612$

$log.\ x = 0 \cdot 3237524 - 5 \qquad x = 2 \cdot 107 \times 10^{-5}$

$log.\ y = 0 \cdot 5442350 - 7\,(-) \qquad y = -3 \cdot 501 \times 10^{-7}$.

Der negative Wert des Koeffizienten $y$ veranlasst, dass $a$ einen Maximalwert erreicht, wenn $p = \frac{x}{2y} = 30 \cdot 1$.

| Nr. | $p$ = Gewicht $CaCl_2$ in 100 g Wasser | $a$ gefunden | $a$ berechnet | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 4·4295 | 0·0001126 | 0·0001136 | 0 |
| II | 7·4913 | 0·0001672 | 0·0001643 | + 0·0000029 |
| II* | 7·4966 | 0·0001649 | 0·0001644 | + 0·0000005 |
| III | 11·8658 | 0·0002231 | 0·0002269 | — 0·0000038 |
| IV | 13·6023 | 0·0002480 | 0·0002480 | 0 |
| V | 20·9280 | 0·0003125 | 0·0003139 | — 0·0000014 |
| VI | 28·5534 | 0·0003262 | 0·0003424 | — 0·0000162 |
| VII | 31·5326 | 0·0003425 | 0·0003425 | 0 |

Die Summe der Fehler $\Sigma = 0{\cdot}0000180$.

Die Summe der Fehler, abgesehen vom Vorzeichen, $\Sigma' = 0{\cdot}0000248$.

### 3. Der Ausdehnungskoeffizient *b*.

Der Koeffizient *b* kann auch als eine Funktion von *p* angesehen werden und diese Form haben:

$$b = c - \xi p - \eta p^2.$$

$p$ = Gewicht von $CaCl_2$ in 100 g Wasser

$c = 0{\cdot}000004316$

$log.\ \xi = 0{\cdot}3957566 - 7 \qquad \xi = 2{\cdot}488 \times 10^{-7}$

$log.\ \eta = 0{\cdot}6457990 - 9\,(-) \qquad \eta = 4{\cdot}424 \times 10^{-9}$

$\eta$ ist negativ, wodurch für *b* ein Maximum stattfindet, wenn $p = \frac{\xi}{2\eta} = 28{\cdot}1$ g.

4. Die Beobachtung, dass bei wachsender Konzentration *a* zu- und *b* abnimmt, führt zu dem Schlusse:

a) Die Ausdehnung einer Chlorcalciumlösung ist desto regelmässiger, je konzentrierter sie ist.

b) Zwei Lösungen verschiedener Konzentration, aber mit demselben Volumen bei 0°, zeigen bei der Erwärmung verschiedene Ausdehnungen. Im Anfang ist die Ausdehnung der konzentrierteren Lösung die grössere, aber je nachdem die Temperatur steigt, nimmt die Differenz zwischen den Ausdehnungen ab, und endlich wird die weniger konzentrierte Lösung sich mehr ausdehnen.

Man kann das Ausdehnungsgesetz der Lösungen durch Kurven darstellen. Auf der Abscissenaxe werden die Temperaturen und auf der Ordinatenaxe die Ausdehnungen aufgetragen. Diese Kurven werden denselben Anfangspunkt haben, werden nach oben konkav sein und sich paarweise schneiden.[1]) Es hat sich nun gezeigt, dass die Kurven, welche das Ausdehnungsgesetz von Chlorcalciumlösungen darstellen, ungefähr denselben Durchschnittspunkt haben.

Dieser Punkt genügt der Bedingung:

$$V_0\,(1 - at - bt^2) = V_0\,(1 - a't - b't^2),$$

also:

$$t = \frac{a' - a}{b - b'},$$

das heisst, bei dieser Temperatur haben die Lösungen, deren Ausdehnungen durch diese Kurven dargestellt sind, dasselbe Volumen. Berechnet man die Temperaturen, bei welcher jede Lösung dasselbe Volumen hat,

[1]) Siehe Tafel X.

wie die Lösung I, so findet man in der That, dass diese Temperaturen fast dieselben sind, wie man aus dieser Tabelle ersieht.

| Die Nummern der Lösung verglichen mit I. | $t=\frac{a'-a}{b'-b'}$ |
|---|---|
| II | 90·4° |
| II* | 91·1° |
| III | 91·4° |
| IV | 87·4° |
| V | 96·0° |
| VI | 91·3° |
| VII | 94·6° |
| Im Mittel | 92·0° |

Dieses merkwürdige Verhalten der Chlorcalciumlösungen kann als die Folge einer eigentümlichen Relation zwischen den konstanten Grössen, welche zur Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten $a$ und $b$ dienten, betrachtet werden.

Die Gleichungen:

$$a = c + xp + yp^2 \text{ und } b = c - \xi p - \eta p^2$$

im Zusammenhange mit:

$$\frac{a'-a}{b-b'} = \frac{a''-a}{b-b''} = t,$$

führen nämlich zu dem Schlusse:

$$\frac{x}{\xi} = \frac{y}{\eta}$$

Gefunden ist: $x = 2{\cdot}107 \times 10^{-5}$ $\quad y = -3{\cdot}501 \times 10^{-7}$

$\xi = 2{\cdot}488 \times 10^{-7}$ $\quad \eta = -4{\cdot}424 \times 10^{-9}$

$\frac{x}{\xi} = 84{\cdot}7$ $\quad \frac{y}{\eta} = 82{\cdot}5$

Dieses Resultat entspricht der vorausgesetzten Bedingung.

5. Die gefundenen empirischen Gesetze setzen uns in den Stand, die Dichtigkeit einer Chlorcalciumlösung zu berechnen, wenn die Konzentration und die Temperatur gegeben sind.

---

### Dichtigkeit und Ausdehnung von Natriumcarbonatlösung.

Der Natriumgehalt des gebrauchten wasserfreien Salzes wurde gefunden zu 43·14%, theoretisch muss er sein 43·4%.

#### Lösung I.

3·243 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate wurde gefunden:

$log.\ b = 0{\cdot}4466652 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002797$
$log.\ a = 0{\cdot}2469232 - 4 \quad a = 0{\cdot}0001766$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0151523 \quad d_0 = 1{\cdot}035505$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 18·31° | 1·03117 | 1·03119 | — 0·00002 |
| 22·54° | 1·02989 | 1·02991 | — 0·00002 |
| 27·91° | 1·02819 | 1·02815 | + 0·00004 |
| 32·23° | 1·02664 | 1·02660 | + 0·00004 |
| 37·28° | 1·02465 | 1·02466 | — 0·00001 |
| 42·21° | 1·02262 | 1·02262 | 0 |
| 48·02° | 1·02000 | 1·02005 | — 0·00005 |
| 53·47° | 1·01744 | 1·01745 | — 0·00001 |
| 59·47° | 1·01441 | 1·01439 | + 0·00002 |
| 68·88° | 1·00917 | 1·00917 | 0 |

## Lösung II.

4·8122 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.
Die Methode der kleinsten Quadrate ergab:

$log.\ b = 0{\cdot}4112120 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002578$
$log.\ a = 0{\cdot}3109579 - 4 \quad a = 0{\cdot}0002046$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0218945 \quad d_0 = 1{\cdot}051706$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 18·25° | 1·04679 | 1·04688 | — 0·00009 |
| 24·49° | 1·04488 | 1·04481 | + 0·00007 |
| 28·27° | 1·04354 | 1·04346 | + 0·00008 |
| 33·49° | 1·04148 | 1·04146 | + 0·00002 |
| 38·41° | 1·03939 | 1·03944 | — 0·00005 |
| 43·56° | 1·03715 | 1·03719 | — 0·00004 |
| 49·50° | 1·03444 | 1·03441 | + 0·00003 |
| 55·34° | 1·03144 | 1·03149 | — 0·00005 |
| 61·66° | 1·02813 | 1·02813 | 0 |
| 68·78° | 1·02411 | 1·02408 | + 0·00003 |

## Lösung III.

7·4587 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Die Beobachtungen bei den Temperaturen 16·13°, 48·45° und 99·73° ergaben:

$log.\ b = 0{\cdot}3628850 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002306$
$log.\ a = 0{\cdot}3695640 - 4 \quad a = 0{\cdot}0002342$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0321228 \quad d_0 = 1{\cdot}076770$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 16·13° | 1·07206 | 1·07206 | 0 |
| 25·97° | 1·06853 | 1·06855 | — 0·00002 |
| 34·09° | 1·06534 | 1·06529 | + 0·00005 |
| 39·97° | 1·06273 | 1·06272 | + 0·00001 |
| 48·45° | 1·05872 | 1·05872 | 0 |
| 56·16° | 1·05474 | 1·05478 | — 0·00004 |
| 64·68° | 1·05006 | 1·05007 | — 0·00001 |
| 75·29° | 1·04386 | 1·04371 | + 0·00015 |
| 99·73° | 1·02692 | 1·02692 | 0 |

### Lösung IV.

10·14 g des wasserfreien Salzes sind gelöst in 100 g Wasser.

Durch die Beobachtungen bei den Temperaturen 18·28°, 51·16° und 70·04 ist gefunden:

$log.\ b = 0{\cdot}3097907 - 6 \quad b = 0{\cdot}000002041$
$log.\ a = 0{\cdot}4364296 - 4 \quad a = 0{\cdot}0002732$
$log.\ d_0 = 0{\cdot}0460726 \quad d_0 = 1{\cdot}111918$

| $t$ | $d$ (gefunden) | $d$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| 18·29° | 1·10560 | 1·10560 | 0 |
| 24·33° | 1·10323 | 1·10319 | + 0·00004 |
| 29·23° | 1·10138 | 1·10110 | + 0·00028 |
| 34·50° | 1·09866 | 1·09874 | — 0·00008 |
| 39·76° | 1·09603 | 1·09625 | — 0·00022 |
| 45·19° | 1·09341 | 1·09356 | — 0·00015 |
| 51·16° | 1·09044 | 1·09044 | 0 |
| 58·33° | 1·08656 | 1·08648 | + 0·00008 |
| 63·41° | 1·08346 | 1·08353 | — 0·00007 |
| 70·04° | 1·07951 | 1·07951 | 0 |

### Diskussion der Resultate.

1. Bei 36° erreicht die Löslichkeit des Natriumcarbonats ihren Maximalwert. Dieses Phänomen scheint nicht von einer plötzlichen Veränderung der Dichtigkeit begleitet zu sein.

2. Die Werte von $b$, $a$ und $d_0$ sind in folgender Tabelle vereinigt:

| Nr. | $C$ Gew. $Na_2CO_3$ in 100 g Wasser | $b$ | $a$ | $d_0$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 3·2430 | 0·000002797 | 0·0001766 | 1·03551 |
| II | 4·8122 | 0·000002578 | 0·0002046 | 1·05171 |
| III | 7·4587 | 0·000002306 | 0·0002342 | 1·07677 |
| IV | 10·1400 | 0·000002041 | 0·0002732 | 1·11192 |

Berechnung der Dichtigkeit $d_0$ bei 0°.

Durch die Formel von Thomsen $d_0 = \dfrac{p+g}{\alpha p + \beta}$ findet man $\alpha = -0{\cdot}0316$, $\beta = 99{\cdot}8054$.

| Nr. | $d_0$ (gefunden) | $d_0$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|
| I | 1·0355 | 1·0355 | 0 |
| II | 1·0517 | 1·0518 | — 0·0001 |
| III | 1·0768 | 1·0792 | — 0·0024 |
| IV | 1·1119 | 1·1071 | + 0·0048 |

Die Summe der Fehler $\Sigma = 0{\cdot}0023$.

Die Summe der Fehler, abgesehen vom Vorzeichen, $\Sigma' = 0{\cdot}0073$.

Man kann auch die Regel aufstellen:

Die Differenzen zwischen den berechneten Dichtigkeiten der Natriumcarbonatlösungen und der des Wassers sind bei 0° proportional den in 100 g Wasser gelösten Salzmengen.

$$d_0 = 1 + ap, \quad d_0 - 1 = ap.$$

Die Werte von $a$ sind: 0·01095
0·01075
0·01029
0·01164

Im Mittel: 0·01076

| Nr. | $p$ | $d_0$ (gefunden) | $d_0$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 3·2430 | 1·0355 | 1·0340 | + 0·0006 |
| II | 4·8122 | 1·0517 | 1·0518 | — 0·0001 |
| III | 7·4587 | 1·0768 | 1·0803 | — 0·0035 |
| IV | 10·1400 | 1·1119 | 1·1091 | + 0·0028 |

Die Summe der Fehler $\Sigma = -0·0002$.
Die Summe der Fehler, abgesehen vom Vorzeichen, $\Sigma' = 0·0070$.

3. Der Ausdehnungskoeffizient $a$.

Man kann diesen Koeffizienten berechnen durch:

$$a = c + xp.$$

$c = 0·00012415$ $\quad x = 0·00001528.$
$p =$ das Gewicht von $Na_2CO_3$ in 100 g Wasser.

| Nr. | $p$ | $a$ (gefunden) | $a$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 3·2430 | 0·0001766 | 0·0001737 | + 0·0000029 |
| II | 4·8122 | 0·0002046 | 0·0001957 | + 0·0000069 |
| III | 7·4587 | 0·0002342 | 0·0002381 | — 0·0000039 |
| IV | 10·1400 | 0·0002732 | 0·0002791 | — 0·0000059 |

4. Der Ausdehnungskoeffizient $b$.

Dieser Koeffizient kann berechnet werden durch:

$$b = c - \xi p.$$

$c = 0·000003212$ $\quad \xi = 0·0000001219.$

| Nr. | $p$ | $b$ (gefunden) | $b$ (berechnet) | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| I | 3·2430 | 0·000002797 | 0·000002817 | —0·00000020 |
| II | 4·8122 | 0·000002578 | 0·000002625 | —0·00000047 |
| III | 7·4587 | 0·000002306 | 0·000002303 | +0·00000003 |
| IV | 10·1400 | 0·000002041 | 0·000001976 | +0·00000065 |

5. Der Koeffizient $a$ nimmt proportional mit der Konzentration ab, indem $b$ proportional mit der Konzentration zunimmt.

Diese Regel führt zu demselben Schlusse, wie bei den Chlorcalciumlösungen. Auch hier kann man sagen:

Die Kurven, welche das Ausdehnungsgesetz von Natriumcarbonatlösungen darstellen, haben ungefähr denselben Durchschnittspunkt.

Die Temperaturen, wobei die verschiedenen Lösungen, welche bei 0° dasselbe Volumen hatten, wieder dasselbe Volumen zeigen, sind:

$$t = \frac{a' - a}{b - b'}.$$

| Nummern der Lösungen verglichen mit I | $t$ |
|---|---|
| II | 127·8 |
| III | 117·3 |
| IV | 127·7 |
| Im Mittel | 124·3 |

Auch hier kann diese Eigenschaft der Natriumcarbonatlösungen als die Folge einer eigentümlichen Relation zwischen den konstanten Grössen der Gleichungen, welche zur Berechnung von $a$ und $b$ dienten, betrachtet werden.

$$t = \frac{a' - a}{b - b'} = \frac{a'' - a}{b - b''} = \frac{x}{\xi} = 125{\cdot}4.$$

Dieser Wert stimmt überein mit dem oben gefundenen für $t$. Die Kurven, welche die Ausdehnung der Natriumcarbonatlösungen darstellen, sind auf Tafel X gezeichnet.

6. Man kann die Dichtigkeit einer Natriumcarbonatlösung bei einer bestimmten Temperatur berechnen, wenn die Konzentration der Lösung gegeben ist.

### Schlussfolgerungen.

1. Die Dichtigkeit einer Chlorcalcium- oder einer Natriumcarbonatlösung bei der Temperatur $t^0$ kann berechnet werden durch:

$$d = d_0 (1 - at - bt^2).$$

2. Die Grösse $d_0$ ist eine Funktion vom Gewichte des wasserfreien Salzes, das in 100 g Wasser gelöst ist.

Diese Funktion kann ausgedrückt werden durch:

$$d_0 = \frac{p + g}{\alpha p + \beta}$$

oder noch besser: $d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$,

$p$ = Gewicht des Salzes, $g$ = Gewicht des Wassers, $\alpha$ und $\beta$ konstante Grössen.

In der letzten Gleichung ist $\beta$ negativ für Chlorcalcium und $= 0$ für Natriumcarbonat, so dass es in diesem Falle wird: $d_0 = 1 + \alpha p$. Diese Gleichung bedeutet:

Von diesen beiden Salzen ist die Differenz zwischen der berechneten Dichtigkeit bei 0° und der Dichtigkeit des Wassers eine einfache Funktion der Konzentration.

3. Die Ausdehnungskoeffizienten $a$ und $b$ sind auch Funktionen von der Konzentration:

$$a = c + xp + yp^2,$$
$$b = c - \xi p - \eta p^2,$$

$y$ und $\eta$ sind negativ für Chlorcalcium und $= 0$ für Natriumcarbonat, wodurch in diesem Falle:

$$a = c + xp \text{ und } b = c - \xi p.$$

4. Die Zunahme von $a$ und die Abnahme von $b$ bei wachsender Konzentration veranlasst, dass die Ausdehnung einer Lösung von diesen Salzen um so regelmässiger ist, je konzentrierter sie ist.

5. Wenn man das Ausdehnungsgesetz dieser Salze durch Kurven darstellt, von gleichen Volumina bei 0° ausgehend, so dass die Kurven denselben Anfangspunkt haben, so sieht man, dass diese Kurven ungefähr denselben Durchschnittspunkt haben.

Die Temperaturen, bei welchen die Lösungen wiederum dasselbe Volumen zeigen, sind für Chlorcalciumlösungen 92° und für Natriumcarbonatlösungen 124·3°.

6. Diese merkwürdige Eigenschaft der Ausdehnungskurven ist die Folge einer eigentümlichen Relation zwischen den konstanten Grössen der Gleichungen, welche die Funktion zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und der Konzentration angeben.

Diese Relation ist für Chlorcalcium $\frac{x}{\xi} = \frac{y}{\eta}$ und für Natriumcarbonat $\frac{x}{\xi} = t$, daher die Temperatur, bei welcher die Volumina dieselben sind.

7. Die Kurven der Natriumcarbonatlösungen sind nicht unterbrochen in der Nähe von 36°, bei welcher Temperatur die Löslichkeit sich plötzlich ändert.

8. Man kann die Dichtigkeit dieser Salzlösungen berechnen, wenn die Temperatur und die Konzentration gegeben sind.

# Zur Konstitution der Legierungen.

Erste Mitteilung von

**G. Tammann**

in Dorpat.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Nach Raoult[1]) herrscht zwischen den normalen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen $D$ und dem Molekulargewichte der Lösungsmittel $M_1$ eine einfache Beziehung. Der Quotient $\frac{D}{M_1}$ soll eine Konstante darstellen, die für gewisse Lösungsmittel, z. B. Wasser, einen ganzzahligen Koeffizienten erhält. Berechnet man nach der bekannten Gleichung $D = 0{\cdot}0198 \frac{T^2}{w}$, wo $T$ die absolute Temperatur und $w$ die Schmelzwärme pro Gramm bedeuten, die Werte $D$, so findet man, dass diese sich der hypothetischen Regel Raoults nicht fügen.

Vor kurzem hat J. F. Eykman[2]) die von Raoult vermutete Beziehung an einer Reihe von Lösungen in Kohlenstoffverbindungen geprüft. Sowohl die experimentell bestimmten Erniedrigungen, als auch die aus den Schmelzwärmen berechneten lehren, dass die auf das Molekulargewicht des Lösungsmittels bezogenen molekularen Erniedrigungen untereinander nicht gleich sind. Da J. F. Eykman schon die diesbezüglichen Zusammenstellungen gegeben hat, so übergehe ich die meinigen und wende mich zu jenen Lösungsmitteln, den Metallen, bei denen besonders deutlich die Veränderlichkeit des Quotienten $\frac{D}{M_1}$ hervortritt.

| | Schmelzwärme $w$ | Absolute Schmelztemperatur $T$ | $D$ | $\frac{D}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|
| *Hg* | 2·8 | 244 | 425 | 2·1 |
| *Bi* | 22·6 | 540. | 462 | 2·2 |
| *Cd* | 13·7 | 503 | 370 | 3·3 |
| *Sn* | 13·3 | 501 | 378 | 3·2 |
| *Zn* | 28·1 | 688 | 336 | 5·2 |

---

[1]) Raoult, Compt. rend. **95**, 1030. 1882.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 203. 1889.

| | Schmelzwärme $w$ | Absolute Schmelztemperatur $T$ | $D$ | $\frac{D}{M_1}$ |
|---|---|---|---|---|
| *Pb* | 5·86 | 598 | 1220 | 6 |
| *Ga* | 19·1 | 303 | 962 | 14 |
| *Na*[1] | 7·6 | 370 | 360 | 15 |
| *Ag* | 21·1 | 1242 | 1530 | 15 |
| *Pt* | 27·2 | 2052 | 3100 | 15 |

Man bemerkt, dass der Quotient $\frac{D}{M_1}$ von 2 bis 15 schwankt. Es fragt sich aber, ob den berechneten $D$-Werten eine reale Bedeutung zukommt, ob auf die Lösungen von Metallen in Metallen die allgemeinen Gesetze, die für andere Lösungen Geltung besitzen, angewandt werden dürfen. Um sich eine Anschauung über die Konstitution der Legierungen überhaupt, besonders flüssiger bilden zu können, wären diese speziell in Hinsicht der Dampfspannungen und Gefrierpunkte zu untersuchen.

Ich habe meine Untersuchungen fürs erste nur auf die Gefrierpunkte der Auflösungen verschiedener Metalle in Quecksilber und Natrium ausgedehnt. Nach meinen bisherigen Erfahrungen kann durch Zusatz einer geringen Menge Metalls zu Quecksilber oder Natrium der Schmelzpunkt der genannten Metalle sowohl erhöht als auch erniedrigt werden. Eine Analogie dieser Erscheinungen mit den beim Erstarren anderer Lösungen beobachteten Verhältnissen ist nicht zu verkennen.

Scheidet sich aus einer Lösung das reine Lösungsmittel aus, so muss, wie Guldberg[2]) bewiesen hat, der Erstarrungspunkt jener Lösung niedriger liegen, als der des Lösungsmittels. Dagegen wäre im Falle der Erhöhung des Schmelzpunkts eine Ausscheidung des gelösten Metalles in Verbindung mit dem Lösungsmittel zu erwarten. Dieser Erstarrungspunkt der Legierung würde dem von Rudberg[3]) und E. Wiedemann[4]) beobachteten oberen Erstarrungspunkte entsprechen und uns den Sättigungspunkt des Lösungsmittels mit einer Verbindung beider Metalle, einem Hydrargyrate oder Natriate angeben. Die Erstarrungspunkte jener Legierungen, die tiefer als die Schmelzpunkte des vorwaltenden Metalles liegen, gewinnen ein besonderes Interesse. Sollte sich nämlich herausstellen, dass die aus jenen Erstarrungspunkten berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen mit dem aus der Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur sich ergebenden Werte übereinstimmen, so würden die neuer-

[1]) Vorläufige Bestimmung. [2]) Guldberg, Compt rend. **70**, 1349. 1870.
[3]) F. Rudberg, Pogg. Ann. **18**, 240. 1830. [4]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **3**, 237. 1877.

dings entwickelten Anschauungen über Lösungen auch auf diese Klasse von Stoffen ihre Anwendung finden.

In der That scheint bei einer Reihe von Metalllösungen in Quecksilber die erwartete Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen einzutreffen.

## I. Die Gefrierpunkte der Amalgame.

Da meine Messungen nur einen orientierenden Charakter tragen, übergehe ich das experimentelle Detail und teile nur die Messungen vollständig mit. In den Tabellen bedeuten $m$ die in 100 g Quecksilber gelösten Metallmengen, $n$ die Anzahl der in 1000 g Quecksilber gelösten Grammatome Metall und endlich $t - t_1$ die durch $m$ Gramm Metall bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunkts des Quecksilbers in Celsiusgraden.

Der theoretische Wert der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Quecksilberlösungen ergiebt sich zu 425. Mit diesem stimmen die in den Tabellen verzeichneten $D_1$-Werte, die Produkte der relativen Erniedrigungen $\frac{t - t_1}{m}$ mit dem Atomgewicht des Metalles, genügend überein.

1. Kalium.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{t - t_1}{m}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·018 | 0·0048 | 0·27 | 15 | 600 |
| 0·030 | 0·0077 | 0·42 | 14 | 560 |
| 0·091 | 0·0234 | 0·73 | 8·0 | 320 |
| 0·112 | 0·0288 | 1·04 | 9·2 | 360 |
| 0·137 | 0·0353 | 1·24 | 7·2 | 280 |

2. Natrium.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{t - t_1}{m}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·022 | 0·0095 | 0·39 | 18 | 410 |
| 0·043 | 0·0187 | 0·72 | 17 | 380 |
| 0·112 | 0·0487 | 2·23 | 20 | 460 |

3. Thallium.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{t - t_1}{m}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·034 | 0·0017 | 0·01 | 0·3 | 60 |
| 0·079 | 0·0039 | 0·18 | 2·3 | 460 |
| 0·143 | 0·0070 | 0·30 | 2·1 | 420 |
| 0·226 | 0·0111 | 0·35 | 1·5 | 300 |
| 0·395 | 0·0194 | 0·62 | 1·5 | 300 |
| 0·480 | 0·0234 | 0·81 | 1·7 | 340 |

4. Zink.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{t - t_1}{m}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·102 | 0·0158 | 0·53 | 5·2 | 340 |
| 0·168 | 0·0259 | 1·13 | 6·7 | 430 |
| 0·266 | 0·0409 | 1·66 | 6·2 | 400 |

5. Wismut.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{t - t_1}{m}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·054 | 0·0026 | 0·15 | 2·8 | 570 |
| 0·109 | 0·0053 | 0·30 | 2·8 | 570 |
| 0·227 | 0·0109 | 0·30 | — | — |

Die bei einigen Amalgamen beobachtete Erhöhung des Gefrierpunkts erklärt sich bei Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse in einfacher Weise. Giebt die Kurve $A$ (Fig. 1) die Gefrierpunkte der Lösungen in Beziehung zu der Konzentration $m$ an, und stellt die Kurve $B$ die Sättigungstemperaturen der entsprechenden Lösungen dar, so wird bei der Abkühlung einer bei der Temperatur $t_1$ gesättigten Lösung der gelöste Stoff oder eine Verbindung dieses mit dem Lösungsmittel abgeschieden. Bei weiterer Abkühlung erstarrt die übriggebliebene Lösung unabhängig von ihrer ursprünglichen Konzentration bei der Temperatur $t_2$. Die Temperatur $t_2$, bei der die flüssig gebliebene Legierung als solche erstarrt, wird durch den Schnittpunkt der Kurven $A$ und $B$ bestimmt. Dieselbe entspricht dem von Rudberg[1]) beobachteten zweiten Erstarrungspunkt der Legierungen, welcher wie der von Guthrie[2]) an Salzlösungen beobachtete Erstarrungspunkt des Kryohydrats unabhängig von der ursprünglichen Konzentration ist. Von der Sättigungstemperatur $t_1$ an, bei der sich ein Hydrargyrat oder Natriat ausscheidet, wird, falls sich jene Stoffe unter Wärmeabsorption lösen, die Abkühlung der Lösung durch eine Wärmeentwickelung verzögert.

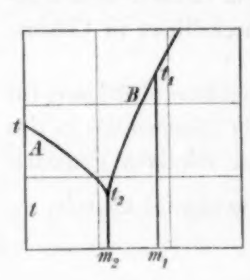


Fig. 1.

Aus der Abhängigkeit des ersten Erstarrungspunktes von der Konzentration könnte man den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des betreffenden Metalles ableiten. Bei den untersuchten vier Metallen: Blei, Kadmium, Gold und Zinn, ist die Löslichkeit auch bei niedrigen Temperaturen sehr veränderlich.

Wahrscheinlich bilden sich bei geringem Zusatz auch dieser Metalle Lösungen, aus denen sich bei einer Abkühlung das reine Lösungsmittel abscheidet.

1. Blei.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | 0·015 | 0·070 | 0·172 | 0·247 | 0·333 | 0·359 |
| $t - t_1$ | −0·02 | +0·027 | +0·37 | +0·89 | +1·24 | +1·30 |

---

[1]) J. Rudberg, l. c.

[2]) Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 1. 1875; (5) **1**, 49 und **2**, 211. 1876.

2. Kadmium.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $m$ | 0·073 | 0·143 | 0·270 | 0·310 |
| $t - t_1$ | +0·40 | +0·85 | +1·5 | +1·8 |

3. Gold.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $m$ | 0·006 | 0·012 | 0·025 |
| $t - t_1$ | +0·1 | +0·1 | +0·2 |

4. Zinn.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $m$ | 0·063 | 0·148 | 0·219 | 0·281 |
| $t' - t_1$ | 0·60 | 1·1 | 2·1 | 2·4 |

Innerhalb des Konzentrationsgebietes von 0 bis $m_2$ scheidet sich aus den Lösungen reines Quecksilber aus, die entsprechenden Gefrierpunkte ergeben die normalen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Wächst die Konzentration über den Wert $m_2$, so scheidet sich aus der Lösung ein Hydrargyrat aus. Schon das Aussehen der aus den Lösungen ausgeschiedenen Substanz ist in beiden Fällen verschieden. Während sich im ersten Falle der Krystallbrei äusserlich nicht von dem aus reinem Quecksilber erhaltenen Gemenge von Krystallen und Flüssigkeit unterschied, zeigt im zweiten Falle die ausgefrorene Substanz ein blätteriges Gefüge. Die Analyse bestätigt die Vermutung, dass jener Krystallbrei einem Gemenge von Quecksilberkrystallen mit beigemengtem flüssigem Amalgam darstellt, während dieser, der blätterige oder spiessige Krystalle enthält, als ein Gemenge von flüssigem Amalgam und Hydrargyrat erscheint.

Bei Kalium- und Natriumamalgam, deren Gefrierpunkt unter dem Schmelzpunkte des Quecksilbers liegt, ergiebt die Analyse

| | *K* | *Na* |
|---|---|---|
| auf 1 g des ausgeschiedenen Amalgams | 0·35 mg $KCl$ | 2·0 mg $NaCl$ |
| anf 1 g des flüssig gebliebenen „ | 1·6 „ „ | 2·5 „ „ |

Für Lösungen, deren erster Erstarrungspunkt über der Schmelztemperatur des Quecksilbers liegt, ergiebt sich die Zusammensetzung auf 1 g der ausgeschiedenen (*A*) und der flüssig gebliebenen (*B*) Lösung zu:

| | *Pb* | *Cd* | *Sn* | *Au* |
|---|---|---|---|---|
| *A.* | 3·5 mg $PbO$ | 5·0 mg $CdO$ | 2·4 mg $SnO_2$ | 0·54 mg $Au$ |
| *B.* | 2·3 „ „ | 2·5 „ „ | 1·2 „ „ | 0·34 „ „ |

## II. Die Gefrierpunkte der Lösungen von Metallen in Natrium.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen wurde ein in 0·1° geteiltes Thermometer benutzt. Jede Lösung wurde unterkühlt, und durch heftige Bewegung des Thermometers in der unterkühlten Lösung die Krystallbildung erzwungen. Trägt man dafür Sorge, dass die Lösung um

höchstens 2° unterkühlt wird, so ist bei verdünnten Lösungen die durch Ausscheidung des festen Natriums bedingte Konzentrationsänderung ohne merklichen Einfluss auf das Resultat.

Bei den untersuchten Lösungen stimmt der nach einer Unterkühlung beobachtete Erstarrungspunkt mit dem Schmelzpunkte der teilweise erstarrten Lösung vollkommen überein. Nur bei einigen der konzentriertesten Lösungen betrug die Differenz jener beiden Temperaturen 0·05°. Da die Temperatur der vollständigen Schmelzung schwierig zu bestimmen ist, habe ich für jede Lösung dreimal den Erstarrungspunkt bestimmt, und von diesen Bestimmungen diejenige, welche die höchste Erstarrungstemperatur ergab, zur Berechnung der Gefrierpunktserniedrigungen verwandt.

Fügt man zu reinem Natrium successive Portionen einer schon fertigen Natriumlegierung von bekanntem Gehalte, so folgt in manchen Fällen dem Zusatz eines fremden Metalles eine Gefrierpunktserniedrigung, in anderen aber eine Erhöhung des Gefrier- und Schmelzpunktes, letztere ist, anders als bei den Amalgamen, unabhängig von der Konzentration. Ändert sich die zugefügte Metallmenge $m_1$ innerhalb der unten verzeichneten Grenzen, so tritt eine einmalige Änderung des Gefrierpunktes $t_1 - t$ ein.

| | *Bi* | *Pt* | *Sb* | *Cu* | *H*[1] |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_1 - t$ | + 0·02 | + 0·01 | + 0·02 | + 0·01 | + 0·03 |
| $m$ | 0·1—2·0 | 0·07—1·5 | 0·4—2·5 | 0·1—0·6 | |

Für neun andere Metalle folgen die Gefrierpunktserniedrigungen in den wie früher eingerichteten Tabellen.

1. Kalium.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{m}{t - t_1}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·067 | 0·017 | 0·07 | 1·05 | 41·0 |
| 0·321 | 0·082 | 0·49 | 1·53 | 59·7 |
| 0·468 | 0·120 | 0·99 | 2·11 | 82·3 |
| 0·780 | 0·200 | 1·74 | 2·23 | 87·0 |
| 0·916 | 0·235 | 1·97 | 2·15 | 83·9 |
| 1·585 | 0·406 | 3·27 | 2·06 | 80·0 |

2. Thallium.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{m}{t - t_1}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·21 | 0·010 | 0·03 | 0·146 | 29·6 |
| 0·44 | 0·022 | 0·11 | 0·251 | 51·1 |
| 0·55 | 0·047 | 0·34 | 0·357 | 72·7 |
| 1·42 | 0·070 | 0·57 | 0·400 | 81·5 |
| 2·17 | 0·106 | 0·89 | 0·411 | 83·7 |

[1]) Troost und Hautefeuille, Ann. Chim. Phys. (5) 2, 273. 1874.

| $m$ | $n$ | $t-t_1$ | $\frac{m}{t-t_1}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 2·90 | 0·142 | 1·26 | 0·434 | 88·4 |
| 4·05 | 0·199 | 1·78 | 0·440 | 89·6 |
| 5·19 | 0·255 | 2·30 | 0·443 | 90·2 |
| 6·76 | 0·332 | 3·09 | 0·457 | 93·1 |
| 8·14 | 0·400 | 3·78 | 0·465 | 94·7 |
| 10·41 | 0·511 | 4·89 | 0·470 | 95·7 |

3. Silber.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·30 | 0·029 | 0·09 | 0·3 | 32 |

Bei weiterem Hinzufügen von Silber bis $m = 2{\cdot}5$ verändert sich der Erstarrungspunkt nicht.

4. Quecksilber.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·11 | 0·006 | 0·01 | 0·09 | 17·3 |
| 0·33 | 0·017 | 0·11 | 0·33 | 65·8 |
| 0·65 | 0·033 | 0·27 | 0·42 | 82·9 |
| 2·27 | 0·114 | 0·99 | 0·44 | 86·4 |
| 3·51 | 0·176 | 1·59 | 0·464 | 92·7 |
| 4·95 | 0·248 | 2·40 | 0·485 | 96·9 |
| 7·92 | 0·396 | 3·83 | 0·484 | 96·6 |
| 14·62 | 0·732 | 7·09 | 0·485 | 96·8 |

5. Kadmium.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·11 | 0·010 | 0·04 | 0·36 | 40 |
| 0·21 | 0·021 | 0·14 | 0·65 | 73 |
| 0·36 | 0·032 | 0·21 | 0·59 | 66·0 |
| 0·64 | 0·064 | 0·43 | 0·67 | 74·9 |
| 0·91 | 0·081 | 0·58 | 0·64 | 71·6 |
| 1·57 | 0·140 | 1·11 | 0·71 | 79·4 |
| 2·16 | 0·193 | 1·49 | 0·69 | 77·2 |
| 3·06 | 0·274 | 1·74 | 0·57 | 63·8 |
| 3·90 | 0·349 | 1·81 | — | — |

Fügt man noch mehr Kadmium zur Lösung, so ändert sich der Gefrierpunkt derselben nicht.

6. Blei.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·26 | 0·012 | 0·05 | 0·20 | 40 |
| 0·54 | 0·026 | 0·16 | 0·30 | 61 |
| 1·25 | 0·061 | 0·21 | — | — |

Da sich bei weiterem Zusatz von Blei die Erstarrungstemperatur nicht ändert, so würde sich die Konzentration der bei 90° gesättigten Lösung zu ein Grammmolekül Blei auf 1300 Grammmoleküle Natrium ergeben.

7. Gold.

| $m$ | $n$ | $t - t_1$ | $\frac{m}{t - t_1}$ | $D_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·06 | 0·003 | 0·03 | 0·48 | 94 |
| 0·24 | 0·012 | 0·12 | 0·50 | 98 |
| 0·37 | 0·019 | 0·20 | 0·54 | 106 |
| 0·81 | 0·041 | 0·41 | 0·51 | 100 |
| 1·46 | 0·075 | 0·76 | 0·52 | 102 |
| 2·20 | 0·112 | 1·10 | 0·50 | 98 |
| 3·06 | 0·156 | 1·48 | 0·50 | 98 |
| 3·83 | 0·195 | 1·96 | 0·51 | 100 |
| 4·25 | 0·217 | 2·24 | 0·53 | 104 |

8. Zinn.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·11 | 0·009 | 0·01 | 0·10 | 12 |
| 0·25 | 0·021 | 0·03 | 0·12 | 14 |
| 0·62 | 0·053 | 0·07 | 0·11 | 13 |
| 2·5 | — | 0·01 | — | — |

Hier tritt der Fall ein, dass mit zunehmender Konzentration der Schmelzpunkt zuerst sinkt, dann aber steigt. Offenbar ändert sich bei 90° die Löslichkeit des Zinns in Natrium mit der Temperatur stärker, als die der anderen Metalle.

9. Palladium.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·56 | 0·053 | 0·07 | 0·14 | 14 |
| 0·97 | 0·092 | 0·11 | 0·11 | 12 |
| 1·54 | 0·149 | 0·26 | 0·16 | 17 |
| 2·22 | 0·209 | 0·31 | 0·14 | 15 |
| 2·91 | 0·274 | 0·40 | 0·14 | 15 |
| 3·34 | 0·334 | 0·40 | — | — |

Fig. 2 giebt eine Übersicht der Beziehung von $D$ zu $n$. Vor allem fällt auf, dass die zu den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen in einem einfachen Verhältnisse stehenden Werte $D$ mit wachsender Konzentration das fünffache ihres ursprünglichen Wertes erreichen. Eine solche Abnahme der molekularen Erniedrigungen mit wachsender Verdünnung ist bei anderen Lösungen nie beobachtet worden. Wollte man auch auf diese Lösungen die von van't Hoff auf den osmotischen Druck bezogenen Gesetze von Boyle und Gay-Lussac anwenden, so müsste man bei den Natriumlösungen eine Kondensation der Moleküle mit wachsender Verdünnung annehmen. Eine solche Annahme würde aber allen anderweitigen Erfahrungen widersprechen. Von der Konzentration $n = 0·05$ an verändern sich die $D_1$-Werte wenig. Betrachten wir für *Au*, *Hg*, *Tl*, *K* und *Cd* den Wert 90 als die experimentell bestimmte Atomerniedrigung,

so könnte man nach Vergleichung dieser Zahl mit dem theoretischen Wert 360 die Vermutung aussprechen, dass die Moleküle der genannten in Natrium gelösten Metalle aus je vier Atomen bestehen. Für Zinn und Palladium müsste man eine Zusammensetzung des Moleküls aus 24 Atomen annehmen. So lange aber eine Deutung der auffallenden Anomalien bei verdünnten Lösungen fehlt, dürfte die Sicherheit jener Schlüsse sehr gering sein.

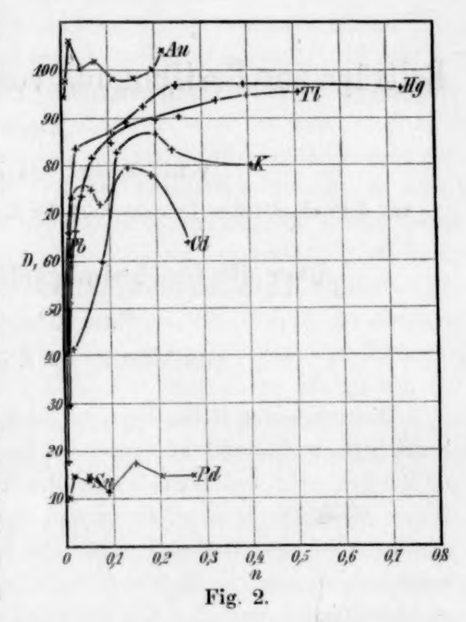


Fig. 2.

Begründeter erscheinen mir die Schlüsse, welche man aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Amalgame auf die Konstitution der im Quecksilber gelösten Metalle ziehen kann. Das Mittel aus den experimentell ermittelten Werten $D_1$ stimmt mit dem theoretischen Wert 423 genügend überein. Man wird also zu dem Schlusse gezwungen, dass im Quecksilber die genannten Metalle nicht als Moleküle, sondern als Atome vergast sind. Zu dieser Anschauung ist man für mehrere Metallgase im Vacuum schon viel früher gelangt. Gasförmiges *Hg*[1]), *Cd*, *Zn* und *Bi*[2]) werden als einatomige Moleküle betrachtet.

---

[1]) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **135**, 337. 1868.
[2]) H. Biltz und V. Meyer, Berl. Ber. **21**, 727. 1889.

Dorpat, im März 1889.

---

# Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten.

Von

**Wilh. Hecht** und **M. Conrad**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.)

## Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.

Erste Abhandlung.

(Mit Tafel XI und 2 Holzschnitten.)

Die von einer Reihe hervorragender Forscher mit grossem Erfolge bearbeitete und allmählich in weitere Kreise sich verbreitende neuere Affinitätslehre geht bekanntlich von der Theorie der Massenwirkung aus. Durch diese Anschauung, die genau mathematisch formulierbar ist, hat unser empirisches Wissen bereits eine bedeutende Erweiterung erfahren, insofern der experimentellen Chemie in der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes und der Geschwindigkeit des Verlaufes einer Reaktion eine neue, fruchtbare und ergebnisreiche Aufgabe erwachsen ist. In Beziehung auf derartige Untersuchungen teilt man die chemischen Prozesse in umkehrbare (partielle oder reziproke) und nicht umkehrbare (totale) ein. — Zur Begründung des Massenwirkungsgesetzes und zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten studierte man bisher hauptsächlich die reziproken Vorgänge, bei denen die Reaktion nach zwei entgegengesetzten Richtungen verläuft, so dass neben den Produkten auch die ursprünglichen Ingredienzien in gewissen Quantitäten noch vorhanden sind. Mit den nicht umkehrbaren Prozessen, bei denen die Produkte der entgegengesetzten Reaktion nur in minimaler und analytisch nicht nachweisbarer Menge zugegen sein können, hat man sich bisher verhältnismässig wenig beschäftigt und sie nur in seltenen Fällen zur Messung der Intensität chemischer Kräfte benützt.

In dieser Hinsicht sind zu erwähnen die Versuche über den Einfluss verschiedener Säuren auf die Inversion des Rohrzuckers[1]) und auf die

[1]) Ostwald, Journ. für prakt. Chem. **29**, 385; **31**, 307.

Umwandlung von Acetamid[1]) sowie über die Verseifung der Ester[2]). Bei sehr vielen nicht umkehrbaren Umsetzungen fehlt die erforderliche Einfachheit und Einheitlichkeit. So kann es vorkommen, dass beim Zusammenbringen zweier aufeinanderwirkender Körper neben der Hauptreaktion noch gleichzeitig Nebenreaktionen einhergehen oder dass die entstandenen Produkte auf den Verlauf der Umsetzung von Einfluss sind. — Selbst der Grundsatz der ganzen modernen Affinitätstheorie, dass die chemische Wirkung proportional der wirksamen Masse sei oder mit anderen Worten, dass die Vermehrung jedes einzelnen wirksamen Bestandteiles eine entsprechende Beschleunigung der Reaktion verursacht, scheint in diesem Falle seine Gültigkeit nicht voll behaupten zu können. So lieferte Menschutkin[3]) den Nachweis, dass auf die Bildung von Acetanilid aus Essigsäure und Anilin ein Überschuss von Essigsäure einen viel stärkeren Einfluss ausübt als ein äquivalenter Überschuss von Anilin. In ähnlicher Weise hat L. Meyer[4]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Nitrierung des Benzols proportional dem Quadrat der zugesetzten Menge von Salpetersäure wächst, während sie durch überschüssiges Benzol verzögert wird. Bei allen derartigen Vorgängen wird man annehmen dürfen, dass irgendwelche Störungen oder Nebenreaktionen die Ursachen der Ausnahme des wohl ganz allgemein gültigen Massenwirkungsgesetzes bilden. Will man demnach die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bestimmung von Affinitätsverhältnissen benützen, so können nur solche Vorgänge in Betracht kommen, die dadurch, dass sie dem Wilhelmyschen und dem Guldberg-Waageschen Gesetze entsprechen, sich als unabhängig von Störungen und Nebenreaktionen erwiesen haben.

Wir setzten uns als Aufgabe, mittelst solcher erprobter Reaktionen die Beständigkeit der verschiedenen Alkylhalogenverbindungen zu prüfen und damit zugleich die Affinitätseigenschaften der Alkyle einerseits, der halogenen Elemente andererseits numerisch festzustellen. Diesen Zweck konnten wir auf verschiedene Weise erreichen. Am geeignetsten schien uns hierzu die Ätherbildung, die schon öfters zur Erledigung theoretischer Probleme erfolgreich studiert wurde. Ausserdem haben wir auch die Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumverbindungen verschiedener Malon- und Ketonsäureester sowie auf Aminbasen in den Bereich unserer

[1]) Ostwald, Journ. für prakt. Chem. **27**, 1.

[2]) Reicher, Lieb. Ann. **228**, 257; **238**, 276. Ostwald, Journ. für prakt. Chem. **28**, 459; **35**, 112.

[3]) Berl. Ber. **15**, 1615, 1977.

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 713. Berl. Ber. **22**, 18.

Untersuchungen gezogen. Wir teilen vorerst unsere Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Ätherbildung mit.

Die von Williamson 1852 aufgefundene direkte Synthese der Äther vollzieht sich bekanntlich nach dem Schema

$$C_nH_{2n+1}-O-M+RC_{n'}H_{2n'+1}=MR+C_nH_{2n+1}-O-C_{n'}H_{2n'+1},$$

wo $M$ ein Metall und $R$ ein hologenes Element bedeutet.

Ehe wir daran gehen konnten, die Affinitätsgrössen der Alkylgruppen u. s. w. einer vergleichenden Bestimmung zu unterwerfen, mussten wir uns mit einer Reihe von Vorfragen beschäftigen, über die wir im Nachfolgenden berichten. — Wir behandeln zunächst

1. Die Methode der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Die Formulierung des Guldberg-Waageschen Gesetzes.
3. Die Ausführung der numerischen Berechnung und Konstruktion der Zersetzungskurven.
4. Die experimentelle Prüfung des Guldberg-Waageschen Gesetzes.
5. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur.

In späteren Abhandlungen werden wir uns dann befassen mit dem Einfluss der Verdünnung und mit der Bestimmung der Affinitätsgrössen der Alkyle, der halogenen Elemente, der Metalle Kalium und Natrium sowie der verschiedenen Metallalkylate und Phenylate.

### 1. Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Ätherbildung.

Die Versuchsbedingungen sind äusserst günstig, da die Ätherbildung verhältnismässig langsam und bei Temperaturen sich vollzieht, die leicht zu erreichen und längere Zeit hindurch konstant zu erhalten sind und da ferner durch Titrierung des noch unveränderten Metallalkylates die Grösse der gegenseitigen Einwirkung der beiden aktiven Substanzen so genau, als die Alkalimetrie es überhaupt gestattet, bestimmt werden kann. Wir beschreiben im folgenden die Bildung des Äthylmethyläthers aus Natriumäthylat und Jodmethyl mit dem Bemerken, dass wir auch in allen anderen Fällen dasselbe Verfahren eingeschlagen haben.

Blankes metallisches Natrium, das durch Pressen zwischen Papier von anhaftenden Petroleum sorgfältig befreit war, wurde in 99·8prozentigem Äthylalkohol, den wir von der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen hatten, gelöst. Die Lösung wurde mit weiteren Mengen von Alkohol so verdünnt, dass sie genau 23 g Natrium resp. 68 g Natriumäthylat pro Liter enthielt. Desgleichen stellten wir uns eine $n$-fach normale Methyljodidlösung dadurch dar, dass wir $n \cdot 14 \cdot 2$ g bei einem Grad (44°)

siedendes Methyljodid mit 99·8prozentigem Alkohol auf ein Volum von 100 ccm brachten. Von diesen beiden Flüssigkeiten pipettierten wir je 50 ccm in eine reine und trockene Flasche, schüttelten sie tüchtig durcheinander und gaben von dieser Mischung je 10 ccm in kleinere, etwa 25 ccm fassende Gläser. Um Fehler hierbei möglichst zu vermeiden, liessen wir aus der Pipette, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen war, noch eine gewisse Anzahl sich sammelnder Tropfen — gewöhnlich zehn — heraus. — Die Gläser wurden nun mit dichtschliessenden Korken fest verstopft und alle gleichzeitig in einen mit einer grossen Menge Wasser angefüllten, aus zwei ineinandergesetzten Blechcylindern bestehenden Apparat — einen sogenannten Brutofen — gebracht. Das Wasser in dem inneren, mit Klappen verschliessbaren Cylinder reichte bis an den Hals des Glases und war schon vorher auf eine bestimmte Temperatur gebracht, die während der ganzen Operation sich bis auf $\frac{1}{10}$-Grad genau auf der gewünschten Höhe halten musste. Die Temperatur von 0° erteilten wir der Versuchsflüssigkeit natürlich dadurch, dass wir sie in ein Gemisch von Wasser und zerkleinertem Eis setzten. — Als nach Verlauf von etwa 10 bis 15 Minuten, von dem Moment des Eintauchens an gerechnet, das Reaktionsgemisch die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hatte, wurde zur Ermittelung des Anfangszustandes ein Glas schnell herausgenommen, die Zeit genau notiert, sein Inhalt sofort in ein Becherglas gegossen und mit Wasser sorgfältigst ausgespült. Um das noch vorhandene Natriumäthylat zu neutralisieren und dadurch die Ätherbildung sicher aufzuheben, befanden sich in dem Becherglas genau 25 ccm $\frac{1}{5}$-normale Salzsäure. Diese Manipulationen wiederholten wir innerhalb gewisser Zeiträume, die mittelst einer Sekundenuhr genau bestimmt wurden. War die Umsetzung schon weiter fortgeschritten, so nahmen wir statt 25 ccm nur mehr 15 oder 10 ccm Salzsäure. Den Überschuss titrierten wir zurück mit $\frac{1}{5}$- oder $\frac{1}{10}$-normaler Natriumäthylatlösung, die sich durch Lösen von gut getrocknetem und genau abgewogenem Natrium in Alkohol sehr bequem darstellen lässt. Als Indikator verwendeten wir fast durchweg Phenolphtaleïn.

Die wichtigste Bestimmung, die mit grösster Genauigkeit gemacht werden musste, war die erste Titration, da sie den Ausgangspunkt für die ganze folgende Berechnung bildete. In sehr vielen Fällen haben wir zu gleicher Zeit zwei Bestimmungen ausgeführt, um möglichst fehlerfreie Resultate zu erzielen. Jede Versuchsreihe besteht aus zwei bis sechs Einzelversuchen, deren Mittelzahlen der Wahrheit sehr nahe kommen dürften.

Bei diesen Arbeiten, die zwar nicht schwierig sind, aber einerseits viel Zeit und Geduld und andererseits grosse Pünktlichkeit und Umsicht

erfordern, wurden wir anfänglich von Herrn Dr. Eckhardt, später aber besonders von Herrn Dr. C. Brückner unterstützt. Beiden Herren sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

## 2. Formulierung des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

Das Gesetz der Massenanziehung nicht umkehrbarer Reaktionsvorgänge ergiebt sich aus der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment den augenblicklich vorhandenen wirksamen Massen proportional ist. Zu diesem Produkt tritt alsdann noch ein von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Qualität der reagierenden Stoffe abhängiger Faktor, den man nach herkömmlichem Sprachgebrauch als Affinitätskoeffizienten (Geschwindigkeitskonstante etc.) bezeichnet. Dieses Gesetz ist besonders bequem zu handhaben, wenn die Mengen der reagierenden Stoffe auf ihre Molekulargewichtseinheiten, d. h. auf die z. B. in Grammen ausgedrückten Molekulargewichte (auf Molekulargramme) bezogen werden. Bedeuten in diesem Sinne $A$ und $B$ für unsere Versuche die in der Volumeinheit ursprünglich vorhandenen Mengen der reagierenden Stoffe, die sogenannten aktiven Mengen, und ist $x$ die zur Zeit $\vartheta$ zersetzte, also $A - x$ und $B - x$ die noch vorhandene Menge der Ingredienzien, stellt ferner $c$ den Affinitätskoeffizienten bei der augenblicklichen Reaktionstemperatur vor und bezeichnet endlich $\frac{dx}{d\vartheta}$ die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Moment, so lautet die Differentialgleichung der Zersetzung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c(A - x)(B - x).$$

Anm. Sowie nicht umkehrbare Zersetzungen spezielle Fälle von reziproken sind, so lässt sich auch unsere Differentialgleichung auffassen als eine Spezialform der allgemeineren:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c_1(A - x)(B - x) - c_2(A_1 + x)(B_1 + x),^{1)}$$

welche für reziproke Vorgänge zweiter Ordnung zu gebrauchen ist. Denn nimmt man hier $c_2 = 0$, oder die Rückbildung der ursprünglich vorhandenen Stoffe verschwindend klein an, so ergiebt sich unsere spezielle Gleichung.

Beim Übergang von der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Differentialgleichung zur Integralgleichung möge angenommen werden, es habe sich zur Zeit $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ bezw. die Menge $x_1$ und $x_2$ des Reaktionsproduktes gebildet, alsdann ist der Zusammenhang zwischen diesen Grössen gegeben durch:

---

[1]) Guldberg-Waage, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 69 und W. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. **2**, 650.

$$\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c\,d\vartheta = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(A-x)(B-x)} = \frac{1}{B-A}\left[l\frac{B-x}{A-x}\right]_{x_1}^{x_2}$$

oder nach Eingesetzen der Grenzen:

$$c(\vartheta_2-\vartheta_1) = \frac{1}{B-A}\left[l\frac{B-x_2}{A-x_2} - l\frac{B-x_1}{A-x_1}\right]. \qquad \text{I}$$

Unter den hier auftretenden und mit $l$ bezeichneten Logarithmen sind die natürlichen verstanden.

Es lässt sich wohl erwarten, dass die Integralgleichung I auch den besonderen Fall $A = B$ in sich schliesst, und da wir von dieser speziellen Gleichung in der Folge vielfach Gebrauch machen werden, so wollen wir dieselbe aus der allgemeinen ableiten. Für $A = B$ tritt der Ausdruck rechts in I in der Form $\frac{o}{o}$ auf, setzt man deshalb $B = A + \delta$ und wendet das bekannte Verfahren zur Bestimmung des Bruches $\frac{o}{o}$ an, so wird durch Differenzieren von Zähler und Nenner des Bruches nach $\delta$:

$$c(\vartheta_2-\vartheta_1) = \left(\frac{l\frac{A+\delta-x_2}{A-x_2} - \frac{A+\delta-x_1}{A-x_1}}{\delta}\right)_{\delta=o} = \left(\frac{A-x_2}{A+\delta-x_2}\cdot\frac{1}{A-x_2} - \frac{A-x_1}{A+\delta-x_1}\cdot\frac{1}{A-x_1}\right)_{\delta=o}, \text{ d. h.}$$

$$c(\vartheta_2-\vartheta_1) = \frac{x_2-x_1}{(A-x_1)(A-x_2)}. \qquad \text{II}$$

Durch direkte Integration der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = c(A-x)^2$$

würde man natürlich zu demselben Resultat gelangen; der eingeschlagene Weg lässt jedoch gleichzeitig den Zusammenhang zwischen den Integralen I und II erkennen.

Die für unsere Reaktionen nötigen Umsetzungsgleichungen schreiben sich nach dem Vorausgehenden bei einfacher Umformung und unter der Annahme $B = nA$ $n \gtrless 1$

$$Ac = k = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2-\vartheta_1)}\left[l\frac{B-x_2}{A-x_2} - l\frac{B-x_1}{A-x_1}\right], \qquad \text{I}^{1)}$$

[1]) Für $n < 1$, also auch $B < A$ kann man sich etwa umgeformt denken in:

$$k = \frac{1}{(1-n)(\vartheta_2-\vartheta_1)}\left[l\frac{A-x_2}{B-x_2} - l\frac{A-x_1}{B-x_1}\right].$$

$$Ac = k = \frac{A}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \frac{x_2 - x_1}{(A - x_1)(A - x_2)}. \qquad \text{II}$$

Für den besondern Fall $\vartheta_1 = 0$ wird auch $x_1 = 0$, und die Indices weglassend, erhält man die Gleichungen:

$$Ac = k = \frac{1}{(n-1)\,\vartheta} \left[ l \frac{B - x}{A - x} - l \frac{B}{A} \right], \qquad \text{Ia}$$

$$Ac = k = \frac{1}{\vartheta} \frac{x}{A - x}. \qquad \text{IIa}$$

Die Integrale Ia und IIa sind für die numerische Berechnung die bequemeren. Die Werte $A$ und $B$ bedeuten die aktiven Mengen der reagierenden Stoffe im Momente der Vermischung, $x$ und $\vartheta$ dagegen sind die von diesem Momente bis zur nächsten Gehaltsbestimmung gerechneten Grössen. Da aber anfängliche Störungen unvermeidlich sind, indem z. B. das bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Reaktionsgemisch erst nach einiger Zeit die Versuchstemperatur annimmt, so sind die einer solchen Berechnung zu Grunde liegenden Beobachtungsdaten mit vielen Fehlern behaftet. Die Formeln I und II dagegen können von einem beliebigen Zeitpunkt ab — insbesondere auch von dem Moment ab, in welchem das Reaktionsgemisch die gewünschte Temperatur angenommen hat — zur Berechnung der Affinitätskoeffizienten gebraucht werden. Gleichzeitig ist leicht ersichtlich, dass bei diesen Integralen das zur Bestimmung dieser Koeffizienten nötige Rechengeschäft nicht weitschweifiger ist, als im ersten Fall, wenn folgende Abänderungen getroffen werden:

An Stelle der ursprünglich vorhandenen wirksamen Mengen sind die durch die erste Gehaltsbestimmung sich ergebenden aktiven Massen zu nehmen, ebenso sind die Zersetzungszeiten und die zersetzten Mengen von dem resp. Wert der ersten Beobachtung an zu rechnen.

Dies ist sofort augenscheinlich, sobald man schreibt:

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \vartheta' \qquad x_2 - x_1 = x'$$
$$A - x_1 = A'$$
$$A - x_2 = A - x_1 - (x_2 - x_1) = A' - x'$$
$$B - x_1 = (n-1)A + x_1 = (n-1)A + A' = B'$$
$$B - x_2 = (n-1)A + A - x_2 = (n-1)A + A' - x' = B' - x',$$

denn in Anwendung dieser Bezeichnung formen sich unsere Integrale I und II um in:

$$Ac = k = \frac{1}{(n-1)\,\vartheta'} \left[ l \frac{B' - x'}{A' - x'} - l \frac{B'}{A'} \right], \qquad \text{III}$$

$$Ac = k = \frac{A}{A'}\,\frac{x'}{\vartheta'(A' - x')}. \qquad \text{IV}$$

Genau dieselben Formeln wie Ia und IIa! Die Gleichung IV hat lediglich auf der rechten Seite noch den Faktor $\frac{A}{A'}$, zugefügt, um auch hier direkt den Wert $Ac$ zu erhalten.

Da in allen unseren Versuchen $A$ stets denselben Wert hat, so setzen wir die Zahl $Ac = k$ für die Folge an die Stelle der Affinitätskoeffizienten.

### 3a. Ausführung der numerischen Berechnung.

Wie eingangs erwähnt, wurden unsere Versuche meist in der Weise angeordnet, dass wir gleiche Volumina von Normalnatriumäthylat und $n$-fach normalem Alkyljodid in einer Flasche vermengten und hiervon je 10 ccm bei Zimmertemperatur in einzelne Gläschen brachten. Diese 10 ccm Reaktionsgemisch — die wir für die Folge als Volumeinheit bezeichnen wollen — können natürlich vor Beginn der Umwandlung durch 25 ccm $\frac{1}{5}$-normaler Salzsäure neutralisiert werden, oder die Menge Natriumäthylats in einem Reaktionsgemisch ist äquivalent 25 ccm $\frac{1}{5}$-normaler Salzsäure. Nimmt man 1 ccm $\frac{1}{5}$-Normalsalzsäure als Masseinheit für die aktive Menge Natriumäthylats an, so kann $A = 25$ und, wenn $B$ die Menge des Jodids in der Volumeinheit vorstellt, $B = nA = n.25$ gesetzt werden. Da das Gesagte sich unmittelbar auf die Messung der nach eingetretener Reaktion noch vorhandenen Mengen von Natriumäthylat und Methyljodid übertragen lässt, so findet man durch die einzelnen Titrationen der Reihe nach die Werte für: $A';\ A' - x' \ldots;$
und kann daraus ableiten:

$$B' = (n-1)\,A + A';\ B' - x' = (n-1)\,A + A' - x' \ldots;$$

sowie:

$$x' = A' - (A - x') \ldots.$$

Ist noch die Zersetzungszeit $\vartheta'$ — wie in unseren Versuchen durchgängig — in Minuten gegeben, so hat man die sämtlichen Grundlagen zur Berechnung von:

$$k = \frac{1}{(n-1)\,\vartheta'}\left[l\,\frac{B' - x'}{A' - x'} - l\,\frac{B'}{A'}\right] = \frac{2{\cdot}30259}{(n-1)\,\vartheta'}\left[log.\,\frac{B' - x'}{A' - x'} - log.\,\frac{B'}{A'}\right]$$

und

$$k = \frac{A}{A'}\,\frac{1}{\vartheta'}\,\frac{x'}{A' - x'}.$$

Zur Umformung der natürlichen Logarithmen in die Briggschen dient die bekannte Gleichung:

$$log.\ nat.\ z = \frac{1}{log.\ vulg.\ e} \cdot log.\ vulg\ z = 2{\cdot}30259\ log.\ vulg.\ z.$$

Von den letzten, unseren Versuchsresultaten beigefügten Kolonnen ist die mit $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ bezw. $\Theta = 2\,\vartheta$ überschriebene sogleich verständlich. Die hier befindlichen Zahlen wurden mit Rücksicht auf die Zersetzungskurven, die im nachfolgenden gezeichnet werden sollen, beigegeben und bedeuten die Zersetzungszeiten in $^1/_{12}$ Stunde bezw. Doppelminuten als Einheit. Die letzte Kolonne dagegen enthält die Zersetzung in Prozenten der vor Beginn der Ätherbildung vorhandenen aktiven Menge Natriumäthylats unter der Voraussetzung, dass: 1) Bei allen Versuchen gleiche Volumina von Normalnatriumäthylat und Normalmethyljodid zur Darstellung des Reaktionsgemisches verwendet wurden. 2) Die Anfangstitration mit dem Moment der Mischung zusammen fallen konnte, die Reaktionstemperatur demnach während der ganzen Dauer der Zersetzung — von Beginn an — konstant war. 3) Die Zersetzungszeiten übereinstimmen mit den in der ersten Kolonne angegebenen. — Hinsichtlich der Berechnung dieser X bemerken wir jedoch, dass jede einzelne dieser Grössen mit Hülfe des ihr zugehörigen Affinitätskoeffizienten — nicht etwa aus dem Mittel sämtlicher Werte der betreffenden Versuchsreihe — bestimmt wurde. Bedeutet $x$ die bei diesen reaktionsäquivalenten Umwandlungen unter den Beobachtungsverhältnissen, wie sie durch die betreffende Geschwindigkeitskonstante gegeben sind, zu erwartende Zersetzung, so findet sich für die bezügliche, vom Beginn der Ätherbildung an gerechnete Zeit $\vartheta = \vartheta'$ aus der Gleichung:

$$k = \frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{A - x}$$

der Wert: $$x = A\,\frac{k\vartheta}{1 + k\vartheta}$$

und daraus: $$X = 100\,\frac{k\vartheta}{1 + k\vartheta}.\ ^{1)}$$

Am Fusse jeder Tabelle befindet sich das Mittel aus den Affinitäts-

[1]) **Wollte man ohne Gebrauch der Werte $k$ und $\vartheta$ direkt von dem Werte $x'$ auf $x$ bezw. $X$ schliessen, so könnte dies z. B. bei reaktionsäquivalenten Mischungen von demselben Gehalt durch die Gleichungen geschehen:**

$$x = A \cdot \frac{\frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{A}{A'}}{1 + \frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{A}{A'}} \quad \text{und} \quad X = 100 \cdot \frac{\frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{A}{A'}}{1 + \frac{x'}{A' - x'} \cdot \frac{A}{A'}}.$$

koeffizienten der betreffenden Versuchsreihe; dasselbe ist durch $k^{(0)}$; $k^{(6)}$... bezeichnet, wobei die in Klammern zugefügte Zahl auf die Reaktionstemperatur hindeutet. Ferner ist die Zeit $\vartheta^{(t)}$ der halben Zersetzung unter den im Vorausgehenden gemachten Annahmen beigesetzt; dieselbe wurde aus dem Mittel $k^{(t)}$ berechnet und war gegeben durch:

$$\vartheta^{(t)} = \frac{1}{k^{(t)}} \left| \frac{x}{A-x} \right|_{x=\frac{A}{2}} = \frac{1}{k^{(t)}}.$$

In später mitzuteilenden Versuchen, sowohl bei schwer löslichen Körpern, als auch beim Studium des Einflusses der Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante, mussten häufig Verdünnungen vorgenommen werden. Diese Verdünnungen wurden fast ausschliesslich so gewählt, dass der Inhalt eines Reaktionsgläschens vor Beginn der Ätherbildung durch 25 ccm $\frac{1}{5}$-Normalsalzsäure neutralisiert werden konnte. Stellt nun $m \cdot 10$ ccm [1]) das bei jeder Titration neutralisierte Volumen des Reaktionsgemisches vor (ist dasselbe also vor Beginn der Umwandlung in Bezug auf Natriumäthylat $\frac{1}{2m}$-fach normal), so müssen die in der früher angegebenen Weise berechneten Koeffizienten bei ungeändertem Gebrauch der Titrationsresulte mit $m$ multipliziert, d. h. an Stelle der früheren Formeln III und IV die folgenden gebraucht werden:

$$k = \frac{m}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right] \quad \text{bezw.} \quad k = \frac{m}{\vartheta'}\,\frac{A}{A'}\,\frac{x'}{A'-x'}.$$

Die Notwendigkeit einer solchen Multiplikation ist leicht einzusehen. Bedeutet allgemein $a$ — gemessen in ccm $\frac{1}{5}$-Normalsalzsäure — die Menge des Natriumalkylats in dem titrierten Volumen $m \cdot 10$ ccm, so ist $\frac{a}{m}$ die Menge in der Volumeinheit (10 ccm). Da nun bei allen Versuchen die sämtlichen Titrationen auf die Volumeinheit der titrierten Reaktionsflüssigkeit zu beziehen sind, so würden die früheren Formeln III und IV liefern:

$$\frac{Ac}{m} = \frac{k}{m} = \frac{1}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{(B'-x'):m}{(A'-x'):m} - l\frac{B':m}{A':m}\right] = \frac{1}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$$

[1]) $m$ ist also die Anzahl der Volumeinheiten der Reaktionsflüssigkeit, welche bei Beginn der Reaktion gerade durch 25 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure neutralisiert werden können.

$$\frac{Ac}{m} = \frac{k}{m} = \frac{1}{\vartheta} \frac{A:m}{A':m} \cdot \frac{x':m}{(A'-x'):m} = \frac{1}{\vartheta} \frac{A}{A'} \frac{x'}{A'-x'}.$$

Die Multiplikation mit $m$ führt wieder zu dem früher gefundenen Affinitätskoeffizienten $Ac = k$.

### 3b. Konstruktion der Zersetzungskurven.

Neben der rein rechnerischen Darstellung unserer Resultate wollen wir später noch für einen Teil derselben eine geometrische geben, indem wir Kurven konstruieren, welche den Zusammenhang zwischen der Zersetzungs-Zeit und Menge versinnbildlichen. In allen diesen Fällen soll jedoch die Reaktionsflüssigkeit in der Weise dargestellt und behandelt werden, wie es S. 458 dieses Kapitels erörtert wurde, d. h. es wird hierbei jeder Umwandlungsprozess wie früher reaktionsäquivalent, die Temperatur vom Moment der Einwirkung ab konstant wurde und die Anfangstitration mit dem Augenblick der Vermischung zusammenfallend vorausgesetzt. Entspricht alsdann die Umwandlung genau dem Guldberg-Waageschen Gesetze, so besitzen die Gleichungen der Zersetzungskurven die Gestalt:

$$k\vartheta = \frac{x}{A-x},$$

oder in geändertem Massstab $K\Theta = \frac{X}{A-X}$.

Aus der Form dieser Gleichung II. Grades $K\Theta = \frac{X}{A-X}$ lässt sich unmittelbar ersehen, dass ihr geometrisches Bild eine gleichseitige Hyperbel ist, deren Asymptoten den Koordinatenaxen parallel gerichtet sind.

Die Gleichungen der Asymptoten sind nämlich:

$$\Theta = -\frac{1}{K} \text{ und } X = A,$$

denn für $\Theta = -\frac{1}{K}$ ist $\frac{X}{A-X} = -1$ d. h. $X = \infty$

und für $X = A$ ist $\Theta = \infty$.

Die oben bezeichneten und zu den Koordinatenaxen parallelen Geraden schneiden also unsere Kurve im Unendlichen d. h. sie sind Asymptoten.

Die Kurvengleichung kann nun nach einfacher Umformung geschrieben werden:

$$\left(\frac{1}{K} + \Theta\right)\left(A - X\right) = \frac{A}{K}\ ^{1)}$$

[1]) Die Transformation der Kurvengleichung durch: $A - X = \xi$ und $\frac{1}{K} + \Theta = T$ würde die Gleichung der Hyperbel in Bezug auf die Asymptoten als Koordinatenaxen ergeben.

und daraus lässt sich folgende Konstruktion für die einzelnen Punkte der Zersetzungslinie ableiten:

Ist $\Theta O X$ das gegebene Koordinatensystem, so konstruieren wir zuerst die beiden Asymptoten $\mathfrak{A}\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{A}\mathfrak{X}$ der Zersetzungshyperbel, deren Gleichungen: $X = A$ und $\Theta = -\frac{1}{K}$ sind. Hierauf zeichnen wir das Quadrat $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}\mathfrak{D}$, dessen Seite $\sqrt{\frac{A}{K}}$ ist, so dass eine Ecke desselben mit dem Mittelpunkt $\mathfrak{A}$ und je eine der hier zusammenstossenden Seiten in die Richtung einer Asymptote der Hyperbel fällt. Zieht man nun durch $\mathfrak{A}$ eine beliebige Gerade, welche $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$ in $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}\mathfrak{C}$ in $\mathfrak{F}$ schneidet, dann durch $\mathfrak{E}$ die Parallele zur $\Theta$- und durch $\mathfrak{F}$ die Parallele zur $X$-Axe, so liefert der Schnittpunkt $\mathfrak{P}$ dieser Geraden immer einen Punkt der Zersetzungskurve. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Konstruktion ergiebt sich sehr einfach wie folgt: Es sei $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{H}$ der Schnittpunkt von $\mathfrak{F}\mathfrak{P}$ bezw. $\mathfrak{P}\mathfrak{E}$ mit den Asymptoten, dann ist das Rechteck $\mathfrak{A}\mathfrak{G}\mathfrak{P}\mathfrak{H}$ flächengleich mit dem Quadrat $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}\mathfrak{D}$ und folglich gilt für die Koordinaten $O\mathfrak{J} = \Theta$ und $\mathfrak{P}\mathfrak{J} = X$ des Punktes $P$ die Beziehung:

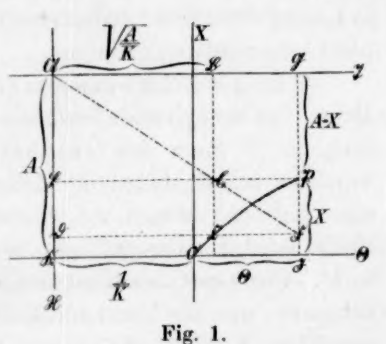


Fig. 1.

$$(\mathfrak{K}\mathfrak{O} + \mathfrak{O}\mathfrak{J})(\mathfrak{G}\mathfrak{J} - \mathfrak{P}\mathfrak{J}) = \left(\frac{1}{K} + \Theta\right)(A - X) = \frac{A}{K}.$$

Der Eckpunkt $\mathfrak{C}$ des Quadrates, sowie der Ursprung $\mathfrak{O}$ des Koordinatensystems sind natürlich auch Punkte der Hyperbel.

### 4. Experimentelle Prüfung des Guldberg-Waageschen Gesetzes.

Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat.

In den einleitenden Bemerkungen haben wir betont, dass nicht umkehrbare Reaktionen nur dann für Affinitätsbestimmungen verwertet werden können, wenn sie den durch das Wilhelmysche und das Guldberg-Waagesche Gesetz gestellten Anforderungen entsprechen. Es mussten daher in erster Linie diesbezügliche Versuche gemacht werden.

Bei Durchsicht der nachstehenden Tabellen wird man zu folgenden Resultaten gelangen:

1) Die Grösse $k = \frac{1}{(n-1)\vartheta'}\left[l\frac{B'-x}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ bezw. $k = \frac{1}{\vartheta'}\frac{A}{A'}\frac{x'}{A'-x'}$ ist abgesehen von den durch Versuchsfehler bedingten Schwankungen konstant. Man kann demnach einen beliebigen Moment nach der Mischung beider Ingredienzien als Ausgangspunkt zur Bestimmung von $k$ wählen, die bei der Umsetzung entstehenden Produkte (Methyläthyläther und das in Lösung befindliche Jodnatrium) sind innerhalb einer Versuchsreihe von nicht nachweisbarem Einfluss.

2) Eine innerhalb gewisser Grenzen gehaltene Änderung der aktiven Menge des Methyljodids beeinflusst die Geschwindigkeit der Ätherbildung lediglich im Sinne des Guldberg-Waageschen Gesetzes. Wie unsere Versuche zeigen, hängt der Affinitätskoeffizient nicht davon ab, ob auf eine gegebene Menge von Natriumäthylat die molekulare Menge, die Hälfte oder das Doppelte der molekularen Menge von Methyljodid einwirkt. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Thatsache haben wir nur für Umwandlungen bei der Reaktionstemperatur 0° hier angeführt, wir bemerken jedoch, dass wir bei anderen Temperaturen — und auch bei anderen Umwandlungen — die analoge Eigenschaft der Geschwindigkeitskonstanten beobachten konnten. Darüber werden wir bei passender Gelegenheit Bericht erstatten!

Zum Schluss möge nicht unerwähnt bleiben, dass die von uns angeführten Versuche sehr bequem in der Vorlesung zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes dienen können.

### I. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 0°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A'-x'$ | $B'-x'$ | $k_{(0)} = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $A' = 19.40$, $B' = 44.40$ | $A' = 11.20$, $B' = 36.20$ | $A' = 8.90$, $B' = 33.90$ | $A' = 7.05$, $B' = 32.05$ |
| 0 | 19·40 | 44·40 | — | — | — | — |
| 207 | 11·20 | 36·20 | 0·001668 | — | — | — |
| 307 | 8·90 | 33·90 | 0·001659 | 0·001642 | — | — |
| 407 | 7·05 | 32·05 | 0·001686 | 0·001705 | 0·001768 | — |
| 490 | 5·90 | 33·90 | 0·001689 | 0·001705 | 0·001740 | 0·001706 |
| | | Mittel: $k^0$ = | 0·001676 | 0·001684 | 0·001754 | 0·001706 |

II. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / normales Natriumäthylat.

Temperatur 0°

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $x'$ | $k^{(0)} = \frac{A'}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$ | $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 23·55 | 0·00 | — | 0 | 0 |
| 100 | 20·35 | 3·20 | 0·001669 | 20 | 14·30 |
| 200 | 17·90 | 5·65 | 0·001649 | 40 | 24·80 |
| 400 | 14·35 | 9·20 | 0·001701 | 80 | 40·50 |

Mittel: $k^{(0)} = 0·001673$

III. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / $^1/_2$-normales Methyljodid.

Temperatur 0°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $B' - x'$ | $k^{(0)} = \frac{2}{\vartheta'}\left[l\frac{A'-x'}{B'-x'} - l\frac{A'}{B'}\right]$ | $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 23·50 | 11·00 | — | 0 | 0 |
| 150 | 21·33 | 8·83 | 0·001636 | 30 | 19·71 |
| 502 | 17·98 | 5·48 | 0·001709 | 100·4 | 46·16 |
| 1400 | 16·68 | 2·18 | 0·001639 | 280 | 69·65 |

Mittel: $k^{(0)} = 0·001661$

IV. Versuch (Wiederholung).

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 0°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $B' - x'$ | $k^{(0)} = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ | $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 19·40 | 44·40 | — | 0 | 0 |
| 207 | 11·20 | 36·20 | 0·001668 | 41·4 | 25·67 |
| 307 | 8·90 | 33·90 | 0·001659 | 61·4 | 33·75 |
| 407 | 7·05 | 32·05 | 0·001686 | 81·4 | 40·70 |
| 490 | 5·90 | 30·90 | 0·001689 | 98 | 45·27 |

Mittel: $k^{(0)} = 0·001676$

Mittel aus sämtlichen Koeffizienten der Versuchsreihen II, III und IV } 0·001671

**Graphische Darstellung.**

Die vorausgeschickten Tabellen, welche den Nachweis liefern, dass die Geschwindigkeitskonstante nicht von der in der Volumeinheit vorhandenen Menge des Jodids abhängt, wollen wir noch erläutern durch die Zersetzungskurve Fig. 1 auf Taf. XI. Dieselbe versinnbildlicht den Zusammenhang zwischen Umwandlungs-Zeit und Menge unter der Annahme, dass die zwischen diesen Grössen bestehende Beziehung dem Massenwirkungsgesetz vollständig entspricht. Dabei denken wir uns jedoch die der Betrachtung unterliegenden Zersetzungsvorgänge, in der unter 3a beschriebenen Weise auf reaktionsäquivalente reduziert. Hierauf konstruieren wir die Zersetzungslinie aus dem Mittel 0·001671 sämtlicher Affinitätskoeffizienten der Versuche II, III und IV, indem wir als Kurvengleichung

$$\Theta = \frac{1}{K}\frac{X}{A-X},$$

$\frac{1}{K} = \frac{1}{5}\cdot\frac{1}{0\cdot001671} = 120$ (bis auf die Einheiten genau) und die zersetzbare Menge $A = 100$ annehmen.

Mit Rücksicht auf diese Festsetzungen geht die Gleichung über in:

$$\Theta = 120\,\frac{X}{100-X} \text{ oder: } (120+\Theta)(100-X) = 12000,$$

wobei $\Theta$ die Zersetzungszeit in $\frac{1}{12}$-Stunden oder 5 Minuten als Einheit und $X$ die Zersetzung in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge des Natriumäthylats darstellt. In der Zeichnung ist für eine Einheit von $\Theta$ und $X$ je ein Millimeter angenommen, so dass also diese Strecke auf der Abscissenaxe 5 Minuten Zersetzungszeit und auf der Ordinatenaxe 1% der Zersetzungsmenge bedeutet.[1]) Die Konstruktion selbst ist die im Abschnitt 3b angegebene.

Um den Beweis für die Richtigkeit der oben erwähnten Behauptung aus der Zeichnung ersehen zu können, denken wir uns, es sei für jede der gegebenen Beobachtungszeiten der betreffende Affinitätskoeffizient bei reaktionsäquivalenten Mischungen unter den öfter geschilderten einfachen Verhältnissen nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz gefunden und berechnen aus der jedesmaligen Geschwindigkeitskonstante den Wert $X$ wie S. 458 angegeben. Diese in der letzten Kolonne befindlichen Grössen

[1]) Beim Druck mussten die sämtlichen Zeichnungen im Verhältnis 1 : 2 verjüngt werden; man denke sich deshalb in dieser sowie in den übrigen Kurven alle auftretenden Strecken verdoppelt. So z. B. stellt in Figur 1 ein Millimeter der Abscissenaxe 10 Minuten und ein Millimeter der Ordinatenaxe 2% der Zersetzungsmenge thatsächlich vor.

stellen wir gegenüber den Werten $X$, die mit Hilfe der entsprechenden $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ in der Figur konstruiert wurden. Es zeigt sich wohl durchgehends der Übereinstimmung zwischen Zeichnung und der obigen Berechnung.

## 5. Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung. Einwirkung von Methyljodid auf Natriumäthylat.

Es erschien uns bei einer vergleichenden Affinitätsbestimmung der Alkylgruppen, der hologenen Elemente u. s. w. höchst lohnend, auch über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung Versuche anzustellen. Bis jetzt existieren verhältnissmässig nur wenige Arbeiten, die den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur genauer berücksichtigen. Dieselben finden sich in Ostwalds „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ **2**, 728 übersichtlich zusammengestellt[1]). Ist es möglich, für die Ätherbildung eine einfache z. B. in Form einer Exponentialgleichung gegebene Beziehung zwischen Affinitätskoeffizienten und Temperatur zu finden, so ist damit zugleich eine Kontrolle der Genauigkeit unserer Versuche gegeben, und es erhebt sich weiterhin die interessante Frage, ob diese Gleichung ihren Wert beibehält, wenn wir statt Methyljodid und Natriumäthylat die Chlor-, Brom- oder Jodverbindung von einem beliebigen Alkyl (auch von Benzyl und Allyl) auf die Natrium- oder Kaliumverbindung irgend eines Alkohols oder Phenols aufeinander wirken lassen.

Es mögen zunächst Tabellen folgen, welche eine Übersicht geben über die Geschwindigkeit der Umsetzung von Natriumäthylat und Methyljodid bei 0°, 6°, 12°, 18°, 24° und 30°. Die angewandten Lösungen waren genau so hergestellt, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Es wurden stets 10 ccm mit $\frac{1}{5}$-oder $\frac{1}{10}$-normaler Salzsäure titriert, die Berechnung bezieht sich jedoch durchwegs auf $\frac{1}{5}$-normale Salzsäure. — Da in sämtlichen hier angestellten Versuchen das Reaktionsgemisch vor der Ätherbildung in Bezug auf Natriumäthylat als halbnormal angenommen wird und da, wie früher gezeigt, die wirksame Menge des Jodids den Affinitätskoeffizienten nicht beeinflusst, so ist das aus den Tabellen zu ersehende Wachsen der Affinitätskoeffizienten lediglich als eine Folge der steigenden Temperatur zu erklären. Diese Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur wird leicht erkennbar in der Zusammenstellung, die sich am Schluss unserer Beobachtungsresultate findet.

[1]) Siehe auch Urech, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2165; **20**, 1836; **21**, 56.

V. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 0°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A'-x'$ | $B'-x'$ | $k^{(0)} = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ | $\theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 18·52 | 43·52 | — | 0 | 0·00 |
| 50 | 16·07 | 41·07 | 0·001676 | 10 | 7·73 |
| 125 | 13·10 | 38·10 | 0·001706 | 25 | 17·58 |
| 250 | 9·78 | 34·78 | 0·001657 | 50 | 29·29 |

Mittel: $k^{(0)} = 0{\cdot}001680$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(0)} = 595{\cdot}3$ Minuten.[1]

VI. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / zweifach normales Methyljodid.

Temperatur 6°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A'-x'$ | $B'-x'$ | $k^{(6)} = \frac{1}{\vartheta'}\left[l\frac{B'-x'}{A'-x'} - l\frac{B'}{A'}\right]$ | $\theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 18·15 | 43·15 | — | 0 | 0·00 |
| 20 | 16·19 | 41·19 | 0·003385 | 4 | 6·34 |
| 60 | 12·80 | 37·80 | 0·003615 | 12 | 17·83 |
| 120 | 9·35 | 34·35 | 0·003627 | 24 | 30·33 |

Mittel: $k^{(6)} = 0{\cdot}003542$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(6)} = 282{\cdot}3$ Minuten.

VII. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / normales Methyljodid.

Temperatur 12°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A'-x'$ | $x'$ | $k^{(12)} = \frac{A}{A'}\frac{1}{\vartheta'}\frac{x'}{A'-x'}$ | $\theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 23·00 | 0·00 | — | 0 | 0·00 |
| 52 | 17·15 | 5·85 | 0·007415 | 10·4 | 27·05 |
| 92 | 14·25 | 8·75 | 0·007254 | 18·4 | 40·03 |
| 136 | 11·90 | 11·10 | 0·007454 | 27·2 | 50·33 |
| 166 | 10·90 | 12·10 | 0·007270 | 33·2 | 54·68 |

Mittel: $k^{(12)} = 0{\cdot}007348$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(12)} = 136{\cdot}1$ Minuten.

[1]) Über die Bedeutung von $\vartheta^{(t)}$ vergl. man S. 458 und 459.

VIII. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / normales Methyljodid.

Temperatur 18°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $x'$ | $k^{(18)} = \frac{A}{A'} \frac{1}{\vartheta'} \frac{x'}{A'-x'}$ | $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ | $\Theta = 2\vartheta$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 19·30 | 0·00 | — | | 0 | 0·00 |
| 10 | 17·28 | 2·02 | 0·01514 | 2 | 20 | 13·15 |
| 20 | 15·75 | 3·55 | 0·01459 | 4 | 40 | 22·59 |
| 41 | 13·15 | 6·15 | 0·01477 | 8·2 | 82 | 37·72 |
| 60 | 11·52 | 7·78 | 0·01457 | 12 | 120 | 46·64 |
| 100 | 9·25 | 10·05 | 0·01407 | 20 | 200 | 58·45 |

Mittel: $k^{(18)} = 0·01463$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(18)} = 68·4$ Minuten.

IX. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / normales Methyljodid.

Temperatur 24°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $x'$ | $k^{(24)} = \frac{A}{A'} \frac{1}{\vartheta'} \frac{x'}{A'-x'}$ | $\Theta = 2\vartheta$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 18·25 | 0·00 | — | 0 | 0·00 |
| 8 | 15·48 | 2·77 | 0·03056 | 16 | 19·65 |
| 32 | 10·75 | 7·50 | 0·02986 | 64 | 48·85 |
| 52 | 8·55 | 9·70 | 0·02988 | 104 | 60·83 |

Mittel: $k^{(24)} = 0·03010$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(24)} = 33·2$ Minuten.

X. Versuch.

Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / normales Methyljodid.

Temperatur 30°.

| Zeit $\vartheta'$ | $A' - x'$ | $x'$ | $k^{(30)} = \frac{A}{A'} \frac{1}{\vartheta'} \frac{x'}{A'-x'}$ | $\Theta = 2\vartheta$ | $X = 4x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 17·40 | 0·00 | — | 0 | 0·00 |
| 5 | 14·25 | 3·15 | 0·06350 | 10 | 24·09 |
| 10 | 12·12 | 5·28 | 0·06257 | 20 | 38·49 |
| 20 | 9·38 | 8·02 | 0·06142 | 40 | 55·12 |

Mittel: $k^{(30)} = 0·06250$

Zeit der halben Zersetzung: $\vartheta^{(30)} = 16$ Minuten.

**Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur.**

**Reaktionsgemisch: Gleiche Volumina { normales Natriumäthylat / $n$-fach-normales Methyljodid.**

| Temperatur in Celsiusgraden | Mittel $k^{(t)}$ | $\frac{k^{(t)}}{k^{(0)}}$ | $\frac{k^{(t)}}{k^{(t-6)}}$ | $log.\,k^{(t)}$ | $log.\,\frac{k^{(t)}}{k^{(0)}}$ | $\Delta\,log.\,k^{(t)} = log.\,k^{(t)} - log.\,k^{(t-6)}$ | Zeit $\vartheta^{(t)}$ der halben Zersetzung bis auf $^1/_{10}$-Minuten genau[1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0·001680 | 1·000 | | $\bar{3}$·2253 | 0·0000 | | 595·3 Minuten |
| | | | 2·109 | | | 0·3240 | |
| 6° | 0·003542 | 2·109 | | $\bar{3}$·5493 | 0·3240 | | 282·3 „ |
| | | | 2·074 | | | 0·3169 | |
| 12° | 0·007348 | 4·374 | | $\bar{3}$·8662 | 0·6409 | | 136·1 „ |
| | | | 1·990 | | | 0·2990 | |
| 18° | 0·01463 | 8·708 | | $\bar{2}$·1652 | 0·9399 | | 68·4 „ |
| | | | 2·058 | | | 0·3134 | |
| 24° | 0·03010 | 17·92 | | $\bar{2}$·4786 | 1·2533 | | 33·2 „ |
| | | | 2·076 | | | 0·3173 | |
| 30° | 0·06250 | 37·20 | | $\bar{2}$·7959 | 1·5706 | | 16·0 „ |

**Zersetzungskurven bei verschiedener Temperatur.**

Die in Figur 2 und 3 befindlichen Kurven zeigen uns den Zusammenhang zwischen Zersetzungszeit und Menge bei den Temperaturen 0°, 6°, 12°, 18°, 24°, 30°. Auch hier sind sämtliche Umwandlungen auf reaktionsäquivalente, in der früher charakterisierten Weise bezogen und die Zersetzungsgleichungen deshalb:

$$\Theta = \frac{1}{K^{(t)}}\,\frac{X}{A-X}.$$

Um bequem zeichnen zu können, nehmen wir:

$$\frac{1}{K^{(t)}} = \frac{1}{5}\,\frac{1}{k^{(t)}}_{t=0,\,6,\,12,\,18.} \quad \text{bezw.} \quad \frac{1}{K^{(t)}} = 2\,\frac{k}{k^{(t)}}_{t=18,\,24,\,30}$$

und die überhaupt zersetzbare Menge des Natriumäthylats $A = 100$ an. Es bedeutet dann $\Theta$ die Zersetzungszeit in $^1/_{12}$ Stunden bezw. Doppelminuten als Einheit, während $X$ die Zersetzung in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge vorstellt. Eine Einheit von $\Theta$ und $X$ ist — ganz wie in der Figur 1 — auf der Zeichnung durch einen Millimeter repräsentiert. Zur Ausführung der Konstruktion — wie dieselbe im Kapitel 3 angegeben — sind in nachstehender Tabelle die Grössen $\frac{1}{K^{(t)}}$ und die Quadratseite $10\sqrt{\frac{1}{K^{(t)}}}$ bis auf Millimeter genau zusammengestellt.

[1]) Unter den auf Seite 458 angeführten Voraussetzungen.

| Figur 2. | | | Figur 3. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zersetzungskurve bei der Temperatur $t$ | $\frac{1}{K^{(t)}} = \frac{1}{5}\frac{1}{k^{(t)}}$ | $10\sqrt{\frac{1}{K^{(t)}}}$ | Zersetzungskurve bei der Temperatur $t$ | $\frac{1}{K^{(t)}} = 2\frac{1}{k^{(t)}}$ | $10\sqrt{\frac{1}{K^{(t)}}}$ |
| 0° | 119 mm[1]) | 109 mm | 18° | 137 mm | 117 mm |
| 6° | 56 mm | 75 mm | 24° | 66 mm | 82 mm |
| 12° | 27 mm | 52 mm | 30° | 32 mm | 57 mm |
| 18° | 14 mm | 37 mm | | | |

Die Zusammengehörigkeit eines Quadrates und der bezüglichen Kurve wurde durch eine einfache Bezeichnung ×, △, □, ○ kenntlich gemacht.

Im übrigen lässt sich das für die Figur 1 Gesagte sinngemäss übertragen, d. h. die mit $\Theta = \frac{\vartheta}{5}$ bezw. $\Theta = 2\vartheta$ bezeichneten Beobachtungszeiten wurden als gegeben betrachtet und zu jeder derselben der Wert $X$ konstruiert. Dieser Wert $X$ deckt sich in der Zeichnung durchgängig mit jenem, welcher, wie im dritten Abschnitt ausgeführt, aus dem zur betreffenden Zersetzungszeit gehörigen Einzelwert des Affinitätskoeffizienten berechnet ist.

Eine Durchsicht der vorausgehenden Zusammenstellung unserer Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur lässt erkennen, dass den, eine arithmetische Reihe bildenden Temperaturangaben annähernd eine in geometrischer Progression steigende Reihe von Affinitätskoeffizienten entspricht. Um in verschiedener Weise auf eine derartige Beziehung zwischen dem Affinitätskoeffizienten und der Temperatur aufmerksam zu machen, wurden noch einige Kolonnen, so z. B. die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten, beigefügt. Es ist nicht schwer aus dieser Tabelle zu ersehen, dass die Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} \log. k^{(t)} = \log. k^{(0)} + at \\ k^{(t)} = k^{(0)} \cdot 10^{at} \end{array}\right\} \text{— wobei } a \text{ konstant —}$$

oder:

wenigstens annähernd die Beziehung zwischen dem Affinitätskoeffizienten $k^{(t)}$ und der Temperatur $t$ wiedergiebt.

Ob aber in der That eine derartige Gleichung — wenigstens innerhalb der Grenzen der Versuchstemperatur — die Relation zwischen diesen beiden Grössen auch mit der notwenigen Genauigkeit enthält, darüber sollen die folgenden Entwickelungen Aufschluss geben. —

---

[1]) Vgl. S. 464, Anmerkung 1, wonach statt Millimeter Halbmillimeter gezeichnet sind.

Ein solches empirisches Gesetz kann nur dann als der Ausdruck der Beziehung zwischen den beiden voneinander abhängigen Grössen gelten, wenn an die Stelle der Affinitätskoeffizienten $k^{(0)}$, $k^{(6)}$... solche Werte $\varkappa^{(0)}$, $\varkappa^{(6)}$.... gesetzt werden können, dass der Unterschied zwischen den gegebenen Geschwindigkeitskonstanten $k$ und den bezüglichen durch die Gleichung:

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}$$

miteinander verbundenen Werten $\varkappa$ für denselben Betrag von $a$ die Grösse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht überschreitet.

Um diese Werte $\varkappa$ — falls solche überhaupt möglich sind — zu erhalten, denken wir uns $\varkappa^{(0)}$ und $a$ unbekannt und bestimmen dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate. Ist $\varkappa^{(0)}$ und $a$ gefunden, so berechnen sich die übrigen $\varkappa$ aus der Gleichung:

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}.$$

Bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate wollen wir uns jedoch mit der Annahme begnügen, dass die sämtlichen bei den verschiedenen Temperaturen durch die Versuche V bis X erhaltenen Mittel der Affinitätskoeffizienten gleiche Genauigkeit besitzen.

Es dürfte eine solche Voraussetzung der Wahrheit sehr nahe kommen. Eine Beobachtungsreihe nämlich, die eine geringere Anzahl von Einzelversuchen enthält, wurde meist durch Wiederholung einzelner Versuche und entsprechender Berücksichtigung ihrer Resultate in ihrem Mittel mit den übrigen gleich zuverlässig gemacht.

Die aus der Methode der kleinsten Quadrate hergeleitete Bedingung fordert, dass:

$$\Sigma (k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at})^2{}_{t = 0, 6, 12, 18, 24, 30}$$

ein Minimum werde.

Eine unmittelbare Berechnung von $a$ und $\varkappa^{(0)}$ aus dieser in zwei Gleichungen auflösbaren Forderung würde zu grossen Weitläufigkeiten führen, wir suchen zur Berechnung der Unbekannten besser erst für $a$ einen angenäherten Betrag und bringen an diesem mittels einer die obige annähernd ersetzenden und leichter zu behandelnden Bedingung eine Korrektur an.

Berechnen wir z. B. aus je zwei der Werte für *log.* $k^{(t)}$ die Grösse $a$ nach der Gleichung:

$$a = \frac{log. k^{(t)} - log. k^{(t')}}{t - t'},$$

so ist das Mittel 0·05214 aus diesen fünfzehn verschiedenen Werten von jedenfalls ein dem $a$ nahe gelegener Wert.

Auch die Lösung der beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} a\,\Sigma t^2 + \log.\varkappa^{(0)}\,\Sigma t &= \Sigma(t\,\log.k) \\ a\,\Sigma t + 6\,\log.\varkappa^{(0)} &= \Sigma\,\log.k \end{aligned}\right\}\; t = 0, 6, 12, \ldots 30$$

nach $a$ führt zu einem angenäherten Wert, denn dieselben schliessen die Forderung in sich, dass

$$\Sigma(\log.k^{(t)} - \log.\varkappa^{(0)} - at)^2$$

ein Minimum wird.

Auf die eine oder andere Weise überzeugt man sich leicht, dass $\alpha = 0{\cdot}052$ ein angenäherter Wert von $a$ ist.

Setzen wir nun:

$$a = 0{\cdot}052 + \Delta\alpha = \alpha + \Delta\alpha,$$

so ergiebt sich aus dem Taylorschen Lehrsatz:

$$\begin{aligned} \varkappa^0 \cdot 10^{at} &= \varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t} + \Delta\alpha\varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t} \cdot t\,l\,10 \\ &= \varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t} + \xi \cdot 10^{\alpha t} \cdot t, \text{ wenn } \xi = \Delta\alpha\varkappa^{(0)}\,l\,10. \end{aligned}$$

Wir suchen nun diejenigen Werte von $\varkappa^{(0)}$ und $\xi$, (und damit auch der Korrektur $\Delta\alpha$), welche:

$$Q = \Sigma(k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t} - \xi\,10^{\alpha t} t)^2 \quad t = 0,\ 6 \ldots 30^0$$

zu einem Minimum machen.

Diese Forderung zerfällt in $\frac{\partial Q}{\partial \varkappa^0} = 0$ und $\frac{\partial Q}{\partial \xi} = 0$ oder die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\,\{(k^{(t)} - \varkappa^{(0)}\,10^{\alpha t} - \xi\,10^{\alpha t} t) \cdot 10^{\alpha t}\} &= 0 \\ \Sigma\,\{(k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{\alpha t} - \xi \cdot 10^{\alpha t} t) \cdot 10^{\alpha t} \cdot t\} &= 0 \end{aligned}\right|\; t = 0, 6, \ldots 30$$

deren Lösungen nach $\varkappa^{(0)}$ und $\xi$ gegeben sind durch:

$$\varkappa^{(0)} = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma(k^{(t)} \cdot 10^{\alpha t}) & \Sigma(\tau \cdot 10^{2\alpha(t-6)}) \\ \Sigma(\tau \cdot k^{(t)} \cdot 10^{\alpha t} & \Sigma(\tau^2 \cdot 10^{2\alpha(t-6)}) \end{vmatrix}}{D}$$

$$\xi = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma\,10^{2\alpha t} & \Sigma k^{(t)} \cdot 10^{\alpha t} \\ \Sigma(\tau\,10^{2\alpha(t-3)}) & \Sigma(\tau\,k^{(t)}\,10^{\alpha(t-6)}) \end{vmatrix}}{6 \cdot 10^{6\alpha} \cdot D};$$

wobei $D = \begin{vmatrix} \Sigma(10^{2\alpha t}) & \Sigma(\tau \cdot 10^{2\alpha(t-6)}) \\ \Sigma(\tau \cdot 10^{2\alpha t} & \Sigma(\tau^2 \cdot 10^{2\alpha(t-6)}) \end{vmatrix}$ und $t = 0, 6, \ldots;\ \tau = \frac{t}{6}$.

Bis auf die gewünschte Genauigkeit findet man hieraus:

$$\varkappa^{(0)} = 0{\cdot}001671\,^{1)} \text{ und } \Delta\alpha = \frac{\xi}{k^{(0)}\,l\,10} = 0{\cdot}0004,$$

und somit als Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeitskonstante:

$$\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}001671 \cdot 10^{0.0524\,t}.$$

---

[1]) Vergl. auch das Mittel aus den drei Versuchsreihen S. 463.

Bevor wir in einer Übersicht einen Vergleich der Grössen $k$ und $\varkappa$ anstellen, wollen wir noch untersuchen, ob man die gefundenen Werte $\varkappa^{(0)}$ und $a$ auch

$$\Sigma(k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at})^2 \quad t = o, 6, 12 \ldots 30$$

zu einem Minimum machen kann.

Die Bedigungsgleichungen für die Existenz eines solchen Minimums lauten nach Weglassung überflüssiger Faktoren:

$$\left.\begin{array}{l} \Sigma\{(k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}) \cdot 10^{at}\} = O \\ \Sigma((k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}) \cdot 10^{at}\tau) = O \end{array}\right\}$$

oder etwas umgeformt:

$$\left.\begin{array}{l} \varkappa^{(0)} \Sigma 10^{2at} - \Sigma(k^{(t)} \cdot 10^{at}) = O \\ \varkappa^{(0)} \Sigma(\tau \cdot 10^{2at}) - \Sigma(\tau k^{(t)} \cdot 10^{at}) = O \end{array}\right\} t = 0, 6 \ldots \tau = \frac{t}{6}$$

In dieser Gestalt kann man sich ohne zu umständliche Rechnung überzeugen, dass die Gleichungen für die gefundenen Werte $a$ und $\varkappa^{(0)}$ mit Rücksicht auf die entsprechende Genauigkeit erfüllt sind.

Aus dem Vergleich der Grössen $k$ und $\varkappa$ geht hervor, dass die Abweichung der bezüglichen Zahlen höchstens $3 \cdot 3\%$ von $k$ beträgt. Eine solche Differenz kann wohl in der Unvermeidlichkeit der Messungsfehler ihre Erklärung finden. Deshalb darf und wird für die Folge angenommen werden, dass die Beziehung zwischen dem Affinitätskoeffizienten und der Temperatur — wenigstens innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgrössen — dargestellt ist durch eine Gleichung von der Form:

$$k^{(t)} = \varkappa^{(0)} 10^{at}.$$

Andere Ausgleichsprinzipien, die der Natur der Sache entsprechen, sind z. B. in den Forderungen enthalten:

$$\Sigma\left(\frac{k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}}{k^{(t)}}\right)^2, \quad \Sigma\left(\frac{k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}}{\varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}}\right)^2$$

oder: $$\Sigma\left(\frac{k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}}{10^{at}}\right)^2; \quad t = o, 6, \ldots.$$

soll ein Minimum werden. Die Grössen $a$ und $\varkappa^{(0)}$ würden sich aus diesen Bedingungen ähnlich wie aus der obigen ergeben. Wir wollen jedoch diese mühseligen und zeitraubenden Rechnungen nicht wiederholen, statt dessen vielmehr eine einfache Ausgleichungsmethode, die später vielfach Anwendung finden wird, anführen. Zu diesem Zweck nehmen wir für $a$ etwa das, dem letztgefundenen Werte sehr nahe kommende, früher (S. 470) angegebene arithmetische Mittel 0·05214 als richtigen Wert an und berechnen $\varkappa^{(0)}$ nach einer der vorstehenden Ausgleichungsgrundsätze.

Stellen wir die Bedingung, dass:

$$\Sigma\left(\frac{k^{(t)} - \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}}{10^{at}}\right)^2$$

ein Minimum werde, so folgt durch Differenzen nach $\varkappa^{(0)}$ und nach kurzer Umformung die Gleichung:

$$\varkappa^{(0)} = \frac{\Sigma\left(\frac{k^{(t)}}{10^{at}}\right)}{n}$$

oder, da $\varkappa^{(t)} = \varkappa^0 \cdot 10^{at}$,

$$\left.\varkappa^{(t)} = \frac{\Sigma k^{(t')} \cdot 10^{a \cdot (t-t')}}{n}\right\} t$$

$= o, 6 \ldots$, d. h. man findet jeden ausgeglichenen Wert des Affinitätskoeffizienten $\varkappa^{(t)}$, indem man sämtliche Geschwindigkeitskonstanten $k$ mit Hilfe des Temperaturgesetzes auf $k^{(t)}$ reduziert und das arithmetische Mittel derselben berechnet.

Anm. Wenn vielleicht auch auf kürzerem Wege der Temperaturkoeffizient $a$ und der Betrag jedes einzelnen $\varkappa$ durch Ausgleichung sehr annähernd hätte erhalten werden können, so wollten wir doch, zumal unsere Versuchsmittel aus obenerörterten Gründen sämtlich als gleich genau gelten sollen, zu einer solch' willkürlichen Ausgleichung unsere Zuflucht nicht nehmen. Dazu kommt noch, dass der wahrscheinliche Wert unseres Temperaturkoeffizienten $a$ auch mit Rücksicht auf unsere späteren Arbeiten mit möglichster Genauigkeit bestimmt werden musste.

### I. Vergleich der Beobachtung und der Berechnung.

Um zu ersehen, ob die Werte $k$ innerhalb der früher bezeichneten Grenzen übereinstimmen mit den Werten $\varkappa$, welche der Gleichung:

$$\varkappa^{(t)} = 0 \cdot 001671 \, . \, 10^{0.0524\, t}$$

genügen, möge eine Übersicht folgen, deren einzelne Kolonnen ohne Weiteres verständlich sein dürften.

| Temperatur in Celsiusgraden | Beobachtung | | | | Berechnung | | | | Differenz $\varkappa^{(t)} - k^{(t)}$ in Prozenten von $k^{(t)}$: |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mittel: $k^{(t)}$ | Logarithmus des Mittels: $log.\ k^{(t)}$ | $\frac{k^{(t)}}{k^{(0)}}$ | $log. \frac{k^{(t)}}{k^{(0)}}$ | $\varkappa^{(t)}$ | $log.\ \varkappa^{(t)}$ | $K^{(t)} = \frac{\varkappa^{(t)}}{\varkappa^{(0)}}$ | $log.\ K^{(t)} = log. \frac{\varkappa^{(t)}}{\varkappa^{(0)}}$ | $100 \cdot \frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{k^{(t)}}$ |
| 0° | 0·001680 | $\bar{3}$·2253 | 1·000 | 0·0000 | 0·001671 | $\bar{3}$·2230 | 1·000 | 0·0000 | — 0·5 Prozent |
| 6° | 0·003542 | $\bar{3}$·5493 | 2·109 | 0·3240 | 0·003447 | $\bar{3}$·5374 | 2·062 | 0·3144 | — 2·7 „ |
| 12° | 0·007348 | $\bar{3}$·8662 | 4·374 | 0·6409 | 0·007109 | $\bar{3}$·8518 | 4·254 | 0·6288 | — 3·3 „ |
| 18° | 0·01463 | $\bar{2}$·1652 | 8·708 | 0·9399 | 0·01466 | $\bar{2}$·1662 | 8·774 | 0·9432 | + 0·2 „ |
| 24° | 0·03010 | $\bar{2}$·4786 | 17·92 | 1·2533 | 0·03024 | $\bar{2}$·4806 | 18·09 | 1·2576 | + 0·5 „ |
| 30° | 0·06250 | $\bar{2}$·7959 | 37·20 | 1·5706 | 0·06237 | $\bar{2}$·7950 | 37·32 | 1·5720 | — 0·2 „ |

II. Vergleich der Beobachtung und der Berechnung.

$$\varkappa^{(t)} = 0{\cdot}001703^{\,0.005214\,t}$$

$$\left[a = \frac{1}{n}\,\Sigma\,\frac{log.\,k^{(t)} - log.\,k^{(t')}}{t - t'}\;;\;\varkappa^{(t)} = \frac{\Sigma\,(k^{(t')}\cdot 10^{a(t-t')})}{n}\right]$$ [1])

| Temperatur in Celsiusgraden | Beobachteter Mittelwert $k^{(t)}$ | Berechneter Mittelwert $\varkappa^{(t)}$ | Differenz in Prozenten der Berechnung $100\cdot\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{k^{(t)}}$ |
|---|---|---|---|
| 0° | 0·001680 | 0·001703 | + 1·35 |
| 6° | 0·003542 | 0·003500 | — 1·20 |
| 12° | 0·007348 | 0·007193 | — 2·13 |
| 18° | 0·01463 | 0·01478 | + 1·01 |
| 24° | 0·03010 | 0·03038 | + 0·92 |
| 30° | 1·06250 | 0·6243 | — 0·11 |

## Graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Temperatur.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit der beiden Grössen $t$ und $k^{(t)}$ zur Anschauung bringt, wird uns ebenfalls überzeugen, dass die Unterschiede der Werte $k$ und $\varkappa$ lediglich durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt sind.

Die Linie, welche diesen Zusammenhang zwischen den nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichenen Affinitätskonstanten $\varkappa^{(t)}$ und der Temperatur $t$ versinnbildlicht, besitzt die Gleichung:

$$\varkappa^{(t)} = \varkappa^{(0)}\cdot 10^{at}$$

oder: $K^{(t)} = 10^{at}$, wenn $K^{(t)} = \frac{\varkappa^{(t)}}{\varkappa^{(0)}}$ der Affinitätskoeffizient bei der Temperatur $t$ gemessen durch den Affinitätskoeffizienten $\varkappa^{(0)}$ ist, oder wenn $K^{(t)}$ die Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur $t$, für $\varkappa^{(0)} = 1$, bedeutet (vergl. auch Spalte 8 vorletzter Tabelle). Zur Konstruktion der einzelnen Punkte unserer Kurve tragen wir auf der Abscissenaxe die

[1]) Der auf diese Weise ausgeglichene Wert $\varkappa^{(t)}$ findet sich auch aus der Zersetzung, dass die algebraische Summe der Differenzen — zwischen den beobachteten und berechneten Affinitätskoeffizienten — in Prozenten des berechneten Wertes verschwindet. Die Gleichung:

$$\Sigma\left(100\,\frac{\varkappa^{(t)} - k^{(t)}}{\varkappa^{(t)}}\right) = o$$

liefert nämlich nach einfacher Umformung:

$$\varkappa^{(t)} = \frac{\Sigma(k^{(t)}10^{a(t-t)})}{n}.$$

Diese Thatsache kann als bequeme Rechnungsprobe für die Zahlen obenstehender Tabelle gebraucht werden. Die algebraische Summe der Zahlen der letzten Spalte kommt ihrem theoretischen Wert sehr nahe.

Temperaturen — 1° entsprechend ½ cm — und auf der Ordinatenaxe die Werte $K^{(t)}$ — eine Einheit entsprechend ½ cm — an.

Um die Richtung der Kurve in den einzelnen Punkten bequem und die Gestalt der Linie selbst sicher zu erhalten, erinnern wir daran, dass unsere Temperaturkurve eine sogenannte logarithmische Linie ist, die für jeden Punkt dieselbe Subtangente besitzt. Denn bedeutet $P$ einen beliebigen Punkt der Kurve, $PQ$ die Ordinate und $PR$ die Tangente dieses Punktes, so folgt aus der geometrischen Definition des Differentialquotienten und aus dem rechtwinkligen Dreieck $PQR$ die Gleichung:

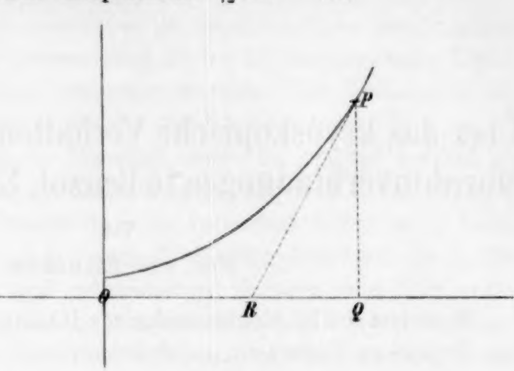



Fig. 2.

$$tg\,(PRQ) = \frac{dK^{(t)}}{dt} = \frac{K^{(t)}}{QR}.$$

Es ist jedoch:
$$\frac{dK^{(t)}}{dt} = 10^{at} \cdot a l 10 = K^{(t)} \cdot a l 10,$$

folglich durch Einsetzen und nach einfacher Umformung:

$$QR = \frac{1}{a l 10} = 8 \cdot 29 \cdot {}^1/_2 \text{ ccm} = 41 \cdot 45 \text{ mm.}^{1)}$$

Zu demselben Resultat würde man gelangen, wenn die im II. Vergleich der Beobachtung und der Berechnung enthaltenen Werte $\varkappa$ bei der Konstruktion der Temperaturkurve als Grundlage dienten.

Die Tangente und damit die Richtung der Kurve in jedem Punkt $P$ erhält man demnach wie folgt: Man zeichne die Abscisse $OQ$ und die Ordinate $QP$ des Punktes $P$, trage auf der Abscissenaxe vom Punkte $Q$ aus die konstante Subtangente, welche in unserem Massstab (bis auf Millimeter genau) 41 mm misst, nach $R$ ab und ziehe $PR$. — Durch dies Verfahren wurden die Tangenten der Punkte mit den Abscissen, die den Temperaturen 0°, 6°, 12° . . 30° entsprechen, bestimmt.

Die Übereinstimmung in der Zeichnung zwischen den durch die Beobachtung gefundenen Werten von $k$ und den der Figur zu entnehmenden Werten $\varkappa$ der Affinitätskoeffizienten ist ein graphischer Beweis für die Richtigkeit unserer Temperaturfunktion $k^{(t)} = \varkappa^{(0)} \cdot 10^{at}$.

[1]) Vgl. S. 464. Anm. 1.

# Über das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Morphinverbindungen in Benzol, Eisessig und Wasser.

Von

**Nik. von Klobukow.**

Nachdem die Nichtexistenz des von Raoult[1]) ausgeführten anomalen kryoskopischen Verhaltens der Jodoformlösungen mit Sicherheit nachgewiesen war,[2]) schien es angezeigt, auch über das Verhalten des Morphins, welches bekanntlich die zweite von Raoult für Lösungen organischer Körper in Eisessig gefundene Ausnahme bildet,[3]) genaue Untersuchungen anzustellen.

Bei der Untersuchung der Lösungen von Morphinacetat in Eisessig erhielt nämlich Raoult Molekularerniedrigungen, welche ihn veranlassten, die gewöhnlich angenommene Morphinformel zu verdoppeln; die für die verdoppelte Formel berechnete Molekularerniedrigung betrug 43·0,[4]) näherte sich also befriedigend dem Werte der für Eisessig angenommenen Konstante 39.

Dieses Resultat würde allerdings für die Ansicht von Wright[5]) sprechen, es steht jedoch im Widerspruch mit dem namentlich in der letzten Zeit gemachten analytischen Erfahrungen und ist um so überraschender, als für die übrigen Alkaloide, namentlich aber für das dem Morphin so nahe stehende Codeïn, durchaus normale Molekularerniedrigungen erhalten wurden.[6])

Ferner ist zu beachten, dass das Verhalten von Morphin in Phenollösungen von Eykman[7]) normal gefunden wurde.

Dem überaus liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Professor L. Knorr in Würzburg verdanke ich die Möglichkeit, diese Versuche mit zuverlässig reinen Materialien ausführen zu können, wofür ich auch an dieser Stelle ihm meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Nebenbei wurden zur Kontrolle, sowie zur Ermittelung des von etwaigen

[1]) Ann. de ch. et de ph. (6) **8**, 327. [2]) Paternò, Berl. Ber. **22**, 465; Verfasser, diese Zeitschr. **3**, 351. [3]) Ann. de ch. et de ph. (6) **8**, 327 und (6) **2**, 72. [4]) Ann. de ch. et de ph. (6) **2**, 72. [5]) Chem. Soc. Journ. (2) **12**, 1033. [6]) Raoult, Ann. de ch. et de ph. (6) **2**, 72 u. 76. [7]) Diese Zeitschr. **2**, 966.

Verunreinigungen geübten Einfluss auch einige aus käuflich reinem Morphin[1]) dargestellte Präparate untersucht.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei an dieser Stelle erwähnt, dass sämtliche Proben vor der Untersuchung 48 bis 52 Stunden, unter Lichtabschluss, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Der Gefrierpunkt des verwendeten Benzols lag bei 5·45°, der des Eisessigs bei 16·05°.

Das „normale" Sinken der Eisessiglösungen im Apparat beträgt pro 24 Stunden ca. 0·010°, das der Benzollösungen ist nicht nennenswert.

Zunächst wurde der Versuch Raoults unter den von ihm angegebenen Bedingungen[2]) wiederholt, d. h. es wurde das Morphinacetat durch Eintragen von entwässertem und getrocknetem Morphin in der zu untersuchenden Lösung selbst gebildet. Aus dem Prozentgehalt $G_1$ des eingetragenen Morphins wurde in bekannter Weise der Prozentgehalt $G_2$ des wasserfreien Morphinacetats (natürlich wieder auf 100 Gewichtsteile des Lösungsmittels bezogen) berechnet.

Die erhaltenen Resultate sind:

### I. Morphin, (wasserfrei) $C_{17}H_{19}NO_3 = 285$, in Eisessig.

Zur Entwässerung wurden die Morphinpräparate zunächst 1 bis 1½ Stunden bei 100° und dann ca. 1 Stunde bei 118° bis 120° im Luftbade getrocknet.

Bildung von $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 = 345$.

1 Gewichtsteil $C_{17}H_{19}NO_3$ verbindet sich mit 0·2105 Gewichtsteilen $C_2H_4O_2$.

| | | $G_1$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3$ | $G_2$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2$ | $E$ Erniedrigung | $\frac{E}{G_2}$ Erniedrigungskoeffizient | $T = 345 \times \frac{E}{G_2}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Morphinpräparat von Prof. Knorr | 1. | 0·2993 | 0·3594 | 0·042 | 0·117 | 40·37 | Der Gefrierpunkt der zuletzt untersuchten Lösung sank: |
| | 2. | 0·5510 | 0·6620 | 0·076 | 0·114 | 39·33 | nach 24 St. um 0·029° |
| | 3. | 1·0615 | 1·2766 | 0·139 | 0·109 | 37·61 | nach 48 St. um 0·045° |
| | 4. | 1·8287 | 2·2025 | 0·226 | 0·103 | 35·54 | |
| Käuflich reines Morphinpräparat von Gehe. | 1. | 0·3037 | 0·3680 | 0·042 | 0·114 | 39·33 | Beim Stehen färbte sich die Lösung schwach gelb. Der Gefrierpunkt der zuvorletzt untersuchten Lösung sank: |
| | 2. | 0·6175 | 0·7486 | 0·084 | 0·112 | 38·64 | nach 20 St. um 0·031° |
| | 3. | 1·1250 | 1·3658 | 0·147 | 0·108 | 37·26 | nach 44 St. um 0·049° |
| | 4. | 1·4273 | 1·7337 | 0·183 | 0·105 | 36·23 | |
| | 5. | 2·2101 | 2·6890 | 0·272 | 0·101 | 34·85 | |
| | 6. | 3·4761 | 4·2007 | 0·412 | 0·098 | 33·81 | |

[1]) Von Gehe & Co. in Dresden. [2]) Ann. de ch. et de ph. (6) 2, 72.

Die Zahlen beweisen unzweideutig, dass die zitierte Angabe Raoults auf einem Missverständnisse beruht: die beobachteten Molekulardepressionen sind in verdünnten Lösungen vollkommen normal, mit zunehmender Konzentration sinken ihre Werte regelmässig-verzögert.

Die denkbaren Versuchsfehler, welche z. B. durch Anwendung unreiner Präparate, durch unvollständige Entwässerung derselben, ferner durch die beobachtete Veränderung des kryoskopischen Verhaltens der Lösungen bei längerem Stehen, Verdunsten des Lösungsmittels etc. entstehen könnten, würden alle im entgegengesetzten Sinne wirken, d. h. eine Erhöhung der Molekulardepressionen zur Folge haben.

Das Morphin und dessen Salze sind bekanntlich in Benzol fast vollkommen unlöslich; von den Morphinderivaten konnte indess das Methylmorphimethin auch in diesem Lösungsmittel untersucht werden.

Nachfolgende Zahlen beweisen, dass auch das kryoskopische Verhalten der untersuchten Morphin**derivate** ein durchaus normales ist.

II. Methylmorphimethin $C_{19}H_{23}NO_3 = 313$.

Präparat von Prof. Knorr.

In Benzol ziemlich leicht löslich.

1. In Benzol.

| | $G$ Proz.-Gehalt | $E$ Erniedrigung | $\frac{E}{G}$ | $T = 313 \times \frac{E}{G}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·2479 | 0·040 | 0·161 | 50·39 | Das kryoskopische Verhalten der Lösungen änderte sich beim Stehen nicht. Die Versuchsreihe konnte wegen Mangel an Substanz nicht fortgesetzt werden. |
| 2. | 0·6421 | 0·089 | 0·139 | 43·51 | |
| 3. | 1·0396 | 0·141 | 0·136 | 42·57 | |

2. In Eisessig.

Bildung von $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 = 373$.

1 Gewichtsteil $C_{19}H_{23}NO_3$ verbindet sich mit 0·1917 Gewichtsteilen $C_2H_4O_2$.

| | $G_1$ Proz. $C_{19}H_{23}NO_3$ | $G_2$ Proz. $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot C_2H_4O_2$ | $E$ | $\frac{E}{G_2}$ | $T = 373 \times \frac{E}{G_2}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·2805 | 0·3346 | 0·033 | 0·099 | 36·93 | Die Lösung färbte sich schwach gelb, ihr kryoskopisches Verhalten änderte sich jedoch beim Stehen nicht nennenswert. |
| 2. | 0·6702 | 0·7819 | 0·077 | 0·098 | 36·55 | |
| 3. | 0·9927 | 1·1856 | 0·116 | 0·098 | 36·55 | |

III. Acetylmethylmorphimethin-Jodmethylat, $C_{22}H_{28}NO_4J = 497$, in Eisessig.

Präparat von Prof. Knorr.

100 Gewichtsteile Eisessig lösen bei 14·5° ca. 0·40 Gewichtsteile des Körpers.

| | $G$ | $E$ | $\frac{E}{G}$ | $T=497\times\frac{E}{G}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·1632 | 0·013 | 0·080 | 39·76 | Der Gefrierpunkt der zuletzt untersuchten Lösung sank: nach 4 St. um 0·005° nach 20 St. um 0·028° Die Lösung färbte sich nach einiger Zeit schwach gelb; beim Verdunsten im Luftstrome bei gew. Temp. fand teilweise Zersetzung statt. |
| 2. | 0·2927 | 0·023 | 0·079 | 39·26 | |
| 3. | 0·3827 | 0·029 | 0·076 | 37·77 | |
| An der Löslichkeitsgrenze! | | | | | |

Das essigsaure Methylmorphimethin wurde, wie das Morphinacetat, durch Eintragen der (wasserfrei krystallisierenden) Basis in die zu untersuchende Eisessiglösung gebildet; die Zahlen bedürfen keiner weiteren Erörterung.

Die Untersuchung wasserhaltiger Morphinpräparate führte zu doppelten Werten der Molekularerniedrigung, woraus folgt, dass durch die dissociierende Wirkung des Eisessigs das Wasser im Morphinmolekül vollständig abgespaltet wird und die beiden Komponenten einzeln mit den normalen Erniedrigungen wirken. Genau dasselbe Verhalten wurde von Eykman[1]) für Lösungen des wasserhaltigen Morphins in Phenol beobachtet.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

IV. Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3+H_2O=303$, in Eisessig.

Bildung von $C_{17}H_{19}NO_3\cdot C_2H_4O_2+H_2O=363$.

1 Gewichtsteil $C_{17}H_{19}NO_3+H_2O$ verbindet sich mit 0·198 Gewichtsteilen $C_2H_4O_2$.

| | | $G_1$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3+H_2O$ | $G_2$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3\cdot C_2H_4O_2+H_2O$ | $E$ Erniedrigung | $\frac{E}{G_2}$ Erniedrigungskoeffizient. | $T=363\times\frac{E}{G_2}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Morphinpräparat von Prof. Knorr. | 1. | 0·3161 | 0·3789 | 0·078 | 0·206 | 74·78 | Der Gefrierpunkt der zuletzt untersuchten Lösung sank: nach 6 St. um 0·014° nach 24 St. um 0·059° |
| | 2. | 0·7666 | 0·9198 | 0·181 | 0·197 | 71·51 | |
| | 3. | 1·2249 | 1·4709 | 0·283 | 0·192 | 69·70 | |
| | 4. | 1·9520 | 2·3475 | 0·434 | 0·185 | 67·16 | |
| | 5. | 2·7633 | 3·3246 | 0·598 | 0·180 | 65·34 | |
| Käuflich reines Morphinpräparat von Gehe. | 1. | 0·2891 | 0·3465 | 0·083 | 0·24 | 87·12 | Der Gefrierpunkt der zuletzt untersuchten Lösung sank: nach 6 St. um 0·019° nach 20 St. um 0·060° Die Lösung färbte sich beim Stehen schwach gelb. |
| | 2. | 0·6453 | 0·7754 | 0·171 | 0·22 | 79·86 | |
| | 3. | 1·0784 | 1·2970 | 0·272 | 0·21 | 76·23 | |
| | 4. | 1·4752 | 1·7753 | 0·355 | 0·20 | 72·60 | |
| | 5. | 1·9929 | 2·4011 | 0·480 | 0·20 | 72·60 | |

[1]) l. c.

| | | $G_1$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ | $G_2$ Proz. $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$ | $E$ Erniedrigung | $\frac{E}{G_2}$ Erniedrigungskoeffizient | $T = 363 \times \frac{E}{G_2}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Käuflich reines Morphinpräparat von Gehe, aus Alkohol umkrystallisiert. | 1. | 0·3074 | 0·3691 | 0·081 | 0·222 | 80·59 | Der Gefrierpunkt der zuletzt untersuchten Lösung sank: nach 20 St. um 0·017° |
| | 2. | 0·6961 | 0·7759 | 0·168 | 0·217 | 79·86 | |
| | 3. | 1·2237 | 1·4718 | 0·282 | 0·192 | 68·97 | |

Anschliessend wurden salzsaures und essigsaures Morphin in gewässertem Zustande in Wasser und Eisessig untersucht; das kryoskopische Verhalten dieser Lösungen war ebenfalls normal, wie aus den nachfolgenden Zahlen zu ersehen ist:

V. Salzsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O = 375{\cdot}5$.

Präparat von Prof. Knorr; einmal umkrystallisiert.

1. In Wasser.

| | $G$ | $E$ | $\frac{E}{G}$ | $T = 375.5 \times \frac{E}{G}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·2910 | 0·034 | 0·117 | 43·93 | Das kryoskopische Verhalten der Lösungen änderte sich beim Stehen nicht. |
| 2. | 0·6535 | 0·075 | 0·115 | 43·18 | |
| 3. | 1·5380 | 0·164 | 0·107 | 40·18 | |
| 4. | 2·1033 | 0·221 | 0·105 | 39·42 | |

2. In Eisessig.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·1557 | 0·053 | 0·340 | 127·67 | Das kryoskopische Verhalten der Lösungen änderte sich beim Stehen kaum nennenswert. |
| 2. | 0·4121 | 0·137 | 0·332 | 124·67 | |

VI. Essigsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O = 399$.

Aus dem Morphinpräparat von Prof. Knorr dargestellt; zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

1. In Wasser.

| | $G$ | $E$ | $\frac{E}{G}$ | $T = 399 \times \frac{E}{G}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·5182 | 0·055 | 0·106 | 42·29 | Das kryoskopische Verhalten der Lösungen änderte sich beim Stehen nicht. |
| 2. | 1·3424 | 0·130 | 0·097 | 38·70 | |
| 3. | 2·3126 | 0·210 | 0·091 | 36·31 | |
| | An der Löslichkeitsgrenze bei 0°! | | | | |

## 2. In Eisessig.

| | $G$ | $E$ | $\frac{E}{G}$ | $T = 399 \times \frac{E}{G}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·1531 | 0·053 | 0·346 | 138·05 | Das kryoskopische Verhalten der Lösungen änderte sich beim Stehen kaum nennenswert. |
| 2. | 0·3735 | 0·126 | 0·337 | 134·46 | |
| | Unweit der Löslichkeitsgrenze! | | | | |

Was zunächst die **Lösungen beider Salze in Eisessig** betrifft, so sieht man, dass dieser letztere den Morphinsalzen die Bestandteile des Krystallwassers streitig macht, sonst aber nicht dissociierend wirkt; in sehr verdünnten Lösungen werden höchst wahrscheinlich alle drei Wassermoleküle vollkommen abgespaltet, dementsprechend erhielt man für die Molekularerniedrigungen Werte, welche nahezu das Vierfache der theoretischen Depression ausmachen.

In **wässerigen Lösungen** erhält man, wie das die bekannte Theorie der elektrolytischen Dissociation verlangt, Molekulardepressionen, welche nahezu den **doppelten** Wert der für Wasser anzunehmenden **theoretischen** Konstante $T = 19$ repräsentieren.

Die Zahlen beweisen, dass die elektrolytische Dissociation der untersuchten Morphinsalze schon bei den verwendeten Konzentrationen eine fast vollständige ist und sie demnach mit der **Summe der normalen Erniedrigungen ihrer beiden Komponenten** (Jonen) wirken.

Von den sonstigen Salzen organischer Basen wurde bisher nur das Trimethyläthylammoniumjodid untersucht[1]) und seine Molekulardepression (für eine nicht näher angegebene Konzentration) zu 34·4 bestimmt.

Ob nun, bei anderen Salzen organischer Basen, unter entsprechenden Verhältnissen, die Dissociation eine ebenso vollkommene, oder, bei den praktisch verwendbaren Konzentrationen, vielleicht nur eine teilweise ist, liesse sich nur durch systematisch angeordnete Versuche entscheiden. Solche Versuche erscheinen auch für die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Interesse, da ja bekanntlich Salze in den meisten Fällen zugänglicher sind, als die ihnen entsprechenden Basen.

[1]) Raoult, Ann. de ch. et de ph. (6) 4, 402.

München, Chem. Lab. d. Kgl. technischen Hochschule, d. 16. April 1889.

# Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.

Von

J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher.

Wird ein der doppelten Zersetzung fähiges Salzpaar, z. B. Chlorkalium und Ammoniumnitrat, in Lösung zusammengebracht, so entsteht bekanntlich ein Gleichgewicht zwischen den eben genannten, zum Teil ungeändert bleibenden Salzen einerseits und neugebildetem Salmiak und Salpeter andererseits. In ungelöstem Zustande dagegen wird dies Verhalten ein ganz anderes: die eben erwähnte Lösung führt ja nach Rüdorff[1]) beim langsamen Einengen ausschliesslich zu Salmiak und Salpeter, und leicht lässt sich beweisen, dass ganz allgemein im ungelösten Zustande nur eins der beiden Salzsysteme dem Gleichgewicht entsprechen kann. Dazu genügt es, den Vorgang zu verfolgen, welcher beim Einengen einer derartigen Lösung stattfindet: eins der vier möglichen Salze muss dabei fehlen, denn sobald sich deren drei ausgeschieden haben, ist die Konzentration des vierten nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts (Guldberg-Waages Satz für verdünnte Lösungen) eine Konstante geworden, steigt also beim weiteren Einengen nicht mehr, und die Ausscheidung dieses vierten Salzes ist, sogar bis zum völligen Eintrocknen, ausgeschlossen.

Diese Betrachtung zeigt aber ebenfalls, dass es bei derartigen Salzpaaren im festen Zustand Temperaturen geben kann, wobei die Zusammensetzung des Gemisches sich sprungweise und total ändern muss, derart, dass das Salzpaar *A*, *B*, stabil bis zu einer gewissen Temperaturgrenze, beim Überschreiten derselben sich gänzlich in *C*, *D* verwandelt. Die obige Lösung kann ja durch Anwendung geeigneter Salzmengen immer derart dargestellt werden, dass zunächst zwei, den verschiedenen Systemen angehörende Salze, z. B. *A* und *C*, ausgeschieden werden; fügt sich dann beim Einengen als drittes Glied *B* hinzu, so bleibt nach obigem *D* aus und umgekehrt. Da nun die Löslichkeit von *B* und *D* sich mit der Tem-

---

[1]) Pogg. Ann. **148**, 559.

peratur allmählich ändert, so lässt sich ersehen, dass der Temperaturwechsel *D* statt *B* zur Ausscheidung bringen kann, und dass es also eine Grenze giebt, wo beide, *B* und *D*, sich bilden können; bei dieser Temperatur und eben nur hier sind beide Salzpaare nebeneinander stabil, während unterhalb und oberhalb dies nur mit dem einen oder dem anderen der Fall ist. Die genannte Temperatur lässt sich also als Umwandlungstemperatur bezeichnen. Sie entspricht derjenigen, welche bei kondensierten Systemen in anderen Fällen, vom einfachen Schmelzen und Erstarren bis zur Spaltung und Bildung von Doppelsalzen, beobachtet wurde.

Die thatsächliche Existenz einer derartigen Temperaturgrenze bei Salzgemischen ist bis dahin nur in einem einzigen Fall nachgewiesen worden.[1]) Es zeigte sich, dass Kochsalz und Magnesiumsulfat beim Erhitzen auf 31° in Chlormagnesium und Astrakanit verwandelt werden nach der Gleichung:

$$2\,SO_4Mg\,.\,7\,H_2O + 2\,NaCl = (SO_4)_2MgNa_2\,.\,4\,H_2O + MgCl_2\,.\,6\,H_2O + 4\,H_2O,$$

während unterhalb 31° die Verwandlung sich im umgekehrten Sinne vollzieht.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist gewesen, neue derartige Umwandlungsfälle bei doppelter Zersetzung kennen zu lernen, indem man sich dabei einer Beziehung zwischen Löslichkeit der betreffenden Salze und deren Umwandlungstemperatur bediente.

---

Die Beziehung zwischen Umwandlungstemperatur und Löslichkeit kann in soweit als festgestellt betrachtet werden, dass erstere einem Schneidepunkt in den Löslichkeitskurven beider Systeme entspricht. Sehr eingehend ist dies z. B. für die Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Astrakanit aus Magnesium- und Natriumsulfat nachgewiesen[2]) und, um bei den Salzpaaren *A*, *B* und *C*, *D* zu bleiben, es wird sich unterhalb der Umwandlungstemperatur (wo *A*, *B* als stabil gedacht wird) eine gesättigte Lösung von *A*, *B*, *C* und von *A*, *B*, *D*, oberhalb eine solche von *C*, *D*, *A* und *C*, *D*, *B* herstellen lassen, während bei der Umwandlungstemperatur diese vier Lösungen identisch sein werden. In dieser Weise liessen sich Löslichkeitsbestimmungen gemischter Salze für die Auffindung von Umwandlungstemperaturen benutzen. Die bis dahin vorliegenden Angaben genügen jedoch diesem Zwecke nicht.

[1]) Diese Zeitschr. 1, 176.

[2]) van Deventer, diese Zeitschr. 1, 179. Roozeboom, Rec. des Trav. Chim. 6, 342; diese Zeitschr. 2, 518.

Anders aber verhält es sich mit der Beziehung, welche zwischen Umwandlungstemperatur und Löslichkeit der Einzelsalze obwalten muss und welche sich auf Grund der neuen Auffassung über elektrolytische Lösungen entwickeln lässt. Denken wir uns, um den möglichst einfachen Fall zu wählen, zwei aus zwei Jonen bestehende Salze, z. B. die Chloride und Bromide zweier Metalle $M$ und $m$; dann fragt es sich also, bei welcher Temperatur die vier Salze $MCl$, $mCl$, $MBr$, $mBr$ im Gleichgewicht nebeneinander mit der gesättigten Lösung in Berührung sein können. Sind die Salze wenig löslich, ist die Lösung also ziemlich verdünnt, so enthält dieselbe, nach den neueren Ansichten, fast sämtliches Salz in gespaltenem Zustande als Jonen. Nun fordert aber die Anwendung der Gleichgewichtsgesetze auf diese Jonen, eine Anwendung, welche sich schon mehrfach der Beobachtung entsprechend zeigte,[1]) dass bei dem Gleichgewicht eines Salzes mit einer überstehenden wässerigen Lösung das Produkt der Konzentrationen seiner beiden Jonen eine nur von der Temperatur abhängige Konstante sein muss. Dies führt sofort zu Beziehungen, welche beim Vergleich der obigen Lösung (im Gleichgewicht mit vier Salzen) mit der gesättigten Lösung der einzelnen Salze sich zeigen. Nennen wir die Konzentration der Jonen im ersten Fall $C_{Cl}$ u. s. w. und bemerken wir, dass dieselbe im zweiten Fall der Konzentration im Salz selbst entspricht, also durch $C_{MCl}$ u. s. w. dargestellt werden kann, so gestalten sich die Gleichungen folgendermassen:

$$C_M C_{Cl} = C^2_{MCl} \qquad C_m C_{Br} = C^2_{mBr}$$
$$C_M C_{Br} = C^2_{MBr} \qquad C_m C_{Cl} = C^2_{mCl}$$

woraus sofort als einfache Bedingung hervorgeht:

$$C_{MCl} C_{mBr} = C_{MBr} C_{mCl},$$

das heisst in Worten: Bei der Umwandlungstemperatur ist das Produkt der beiderseitigen Löslichkeiten gleich. Ebenso lässt sich ersehen, dass unterhalb und oberhalb dieser Temperatur das kleinere Löslichkeitsprodukt dem stabilen Salzpaare entspricht.

Bevor wir zur Anwendung dieser Beziehung schreiten, sei bemerkt, dass dieselbe sich bei Einführung weniger einfacher Verhältnisse verwickelt, dass, falls die Salze mehr als zwei Jonen enthalten, die obigen Konzentrationen einen der Jonenzahl gleichen Exponenten erhalten, dass, falls die Jonenspaltung eine unvollständige ist, jede Konzentration noch mit dem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren sei; dass schliesslich, wo

---

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. 2, 56; Reicher, l. c. 2, 777; Arrhenius l. c. 2, 296.

grössere Konzentrationen vorliegen, andere Abweichungen eintreten. Die praktische Bedeutung der obigen Beziehung wird dadurch jedoch nur wenig beeinträchtigt, da dieselbe immerhin eine wertvolle Andeutung über etwaige Existenz und ungefähre Lage einer Umwandlungstemperatur giebt, wonach der Versuch dann leicht das faktische Bestehen und die genaue Lage dieser Temperatur feststellen kann.

---

Obige Beziehung zum Ausgang wählend, wurde die Untersuchung auf das gegenseitige Verhalten von Glaubersalz und Chlorkalium gerichtet. Die Löslichkeitsangaben über die vier hier in Rede kommenden Salze sind namentlich folgende (Salz aufgenommen von 100 Wasser):

| | $SO_4Na_2$ | $ClK$ | $C_{SO_4Na_2}C_{ClK}$ | $SO_4K_2$ | $ClNa$ | $C_{SO_4K_2}C_{ClNa}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 5 | $29^1/_2$ | 2·8 | 8 | $35^1/_2$ | 5·6 |
| 10° | 10 | 32 | 6 | $9^1/_2$ | 36 | 6·7 |
| 20° | 20 | $34^1/_2$ | 13 | 11 | $36^1/_2$ | 7·9 |

Das hieraus ermittelte Konzentrationsprodukt (in Grammäquivalenten pro Liter Wasser) zeigt die Wahrscheinlichkeit einer unweit 10° gelegenen Umwandlungstemperatur und zwar derart, dass unterhalb dieser Temperatur Glaubersalz und Chlorkalium, oberhalb derselben Kaliumsulfat und Kochsalz dem stabilen Zustande entsprechen werden. Thatsächlich beobachtete auch Schiff,[1]) dass beim Verreiben von Glaubersalz und Chlorkalium eine Verflüssigung eintritt, worin er eine doppelte Zersetzung unter Wasserabgabe vermutet. Dass dieselbe wirklich in doppelter Zersetzung, welche unterhalb $3^1/_2$° sich in umgekehrtem Sinne vollzieht, ihren Grund hat, haben die folgenden Versuche bewiesen.

---

Zunächst zeigte sich, dass aus Lösungen obiger Salzpaare bei Winterkälte (unter 0°) Glaubersalz und Chlorkalium nebeneinander zur Ausscheidung gelangen; dazu kann sich, je nach Zusammensetzung der Lösung, Kochsalz oder schwefelsaures Kali gesellen; letztere beiden kommen aber bei diesen Temperaturen nicht nebeneinander vor. Bei Zimmertemperatur (oberhalb 10°) ändert sich dies Verhalten; Glaubersalz wird niemals neben Chlorkalium beobachtet und jetzt gesellen sich Kaliumsulfat und Kochsalz, wozu wieder als drittes Glied entweder Chlorkalium oder Glaubersalz treten kann.

Die genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurde wieder im Dilatometer ausgeführt; die in Rede stehende Umwandlung:

$$SO_4Na_2 . 10\,H_2O + 2\,KCl = SO_4K_2 + 2\,NaCl + 10\,H_2O$$

---

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. **114**, 68.

zeigt sich dabei durch eine ziemlich bedeutende Kontraktion, wie aus der folgenden Tabelle (in Millimetern der angebrachten Skala) hervorgeht:

| | |
|---|---|
| 1° | 240 |
| 3° | 245 |
| 5° | 225 |
| 9° | 237 |

Diese Umwandlungstemperatur lässt sich aber bequemer, genauer und schneller bestimmen, indem das Glaubersalzchlorkaliumgemisch zunächst bei Zimmertemperatur im Reagenzrohr mit eingesenktem Thermometer zum Schmelzen gebracht wird; sodann kühlt man im Luftbade (in einem in Schnee und Eis gestellten Glascylinder) bis unterhalb $3^1/_2{}^0$ ab und rührt bis zum Eintreten der Umwandlung. Dieselbe zeigt sich an durch Temperaturzunahme; das Thermometer stellt sich alsbald und minutenlang auf die Maximalstelle ein, bis das Ganze erstarrt ist. Das Maximum entspricht 3·7°.

Die jetzt noch zu erwägende Frage ist, ob die bei 3·7° eintretende Verflüssigung nicht vom Wasserverlust durch Glaubersalz ohne doppelte Zersetzung herrühre. Bekanntlich wird der Schmelzpunkt dieses Salzes, bei welchem es neun seiner zehn Wassermoleküle verliert, durch Anwesenheit anderer Salze herabgedrückt[1]) (durch Magnesiumsulfat z. B. um 7°, durch Chlornatrium um 11°) und Chlorkalium konnte hier in ähnlicher Weise gewirkt haben. Zwar hatten die obigen Krystallisationsversuche gezeigt, dass auch doppelte Zersetzung beim Erwärmen eintritt, nicht aber, dass dieselbe die obige, bei 3·7° eintretende Erscheinung bedingt. Dieser Nachweis konnte jedoch völlig befriedigend durch folgende zwei Versuche geführt werden.

Zunächst tritt, wie früher nachgewiesen,[2]) die auf Wasserverlust beruhende Schmelzungserscheinung bei Glaubersalzgemischen bei der Temperatur ein, wo die Maximaltension des Glaubersalzes diejenige der gesättigten Lösung des Gemisches zu übersteigen anfängt. Das Differentialtensimeter[3]) zeigte nun, dass bei $3^1/_2{}^0$ die Maximaltension des Glaubersalzes noch bedeutend kleiner ist, als die des angefeuchteten Gemisches von Glaubersalzchlorkalium, und dass Gleichheit beider erst oberhalb 20° eintritt.

Zweitens aber zeigte sich beim beschriebenen Versuch mit eingesenktem Thermometer im Reagenzrohr, dass nach Zusatz von Kochsalz die Umwandlungstemperatur von 3·7° vollkommen eingehalten bleibt, während,

[1]) Diese Zeitschr. 1, 182.
[2]) Diese Zeitschr. 1, 184.
[3]) Diese Zeitschr. 1, 424.

falls einfache Wasserentziehung durch Chlorkalium ohne Kochsalzausscheidung hier eine Rolle spielte, offenbar Zusatz von Kochsalz die in Rede stehende Temperatur herabsetzen würde.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die bei obiger Zersetzung auftretenden Kaliumsulfatkrystalle sich schon äusserlich und besonders beim Erwärmen von Kaliumsulfat verschieden zeigten; im letzteren Falle wurden dieselben porzellanweiss, während Kaliumsulfat nur zerbröckelt und stellenweise matt wird. Dies veranlasste eine Untersuchung des betreffenden Salzes, wobei sich Abwesenheit von Wasser, aber Anwesenheit von Natrium zeigte. Zur Analyse wurden 0·6375 g, nach Zusatz von 10 ccm einer 0·968-normalen Bleinitratlösung, auf 100 ccm gebracht, filtriert und ein Teil des Filtrats mit Schwefelwasserstoff gefällt; nach abermaligem Filtrieren wurden 25 ccm der durchgelaufenen Flüssigkeit, nach momentanem Aufkochen zur Schwefelwasserstoffvertreibung, titriert, wobei 4·1 ccm 0·124-normales Barythydrat verbraucht wurden. Die gewogene Menge entspricht also 7·65 ccm normal, was auf die Formel $(SO_4)_2 K_3 Na$ weist (berechnet 7·68), während Kalium- und Natriumsulfat resp. 7·3 und 8·98 verlangen würden. Es handelt sich also um Bildung eines Doppelsalzes von Kalium- und Natriumsulfat, das u. A. von Penny[1]) beschrieben wurde und in der Stassfurter Industrie eine Rolle spielt.

Es sei hinzugefügt, dass auch mit Chlorammonium das Glaubersalz eine doppelte Zersetzung erleidet, welche oberhalb und unterhalb 10·8° in dem einen oder anderen Sinne vor sich geht. Es handelt sich dabei um Bildung von Chlornatrium und von Doppelsulfat $NaNH_4SO_4 . 2H_2O$.

[1]) Graham-Otto, Natrium S. 332.

Amsterdam, April 1889.

# Referate.

**99. Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz** von F. Paschen (Diss. Strassburg, 1889; 34 S.). Die absoluten Potentialdifferenzen wurden an einer nach Quincke konstruierten Potentialwage gemessen, nach welcher ein Righisches Elektrometer geaicht wurde. Es ergab sich, dass Funkenstrecken $\delta$ und Drucke $P$ umgekehrt proportional waren, so dass für dieselbe Potentialdifferenz $V$ das Produkt $P\delta$ einen konstanten Wert besitzt, der nur noch von der Natur des Gases abhängt. Mit anderen Worten: die Funkenbildung tritt ein, wenn auf dieselbe Potentialdifferenz eine gleiche Anzahl Molekeln in der Funkenstrecke enthalten ist, unabhängig von der gegenseitigen Entfernung der Molekeln. Die chemische Natur der Gase hat einen Einfluss; für $P\delta = 7{\cdot}5$ ist z. B. $V = 16{\cdot}65$ in Luft, 9·68 in Wasserstoff und 17·37 in Kohlensäure. Für die Beziehung zwischen $P\delta$ und $V$ ist keine Formel aufgestellt worden. *W. O.*

---

**100. Die Prinzipien der Thermochemie** von Sp. U. Pickering (Journ. Chem. Soc. 1889, 14—33). Der Verfasser konstatiert zunächst die unbefriedigende Beschaffenheit der thermochemischen Affinitätstheorien von Thomsen und Berthollet. Er stellt selbst eine solche auf, die mit dem von Berthollet vertretenen Standpunkt die grösste Ähnlichkeit hat, indem alle thatsächlich eintretenden Wärmeabsorptionen auf Dissociationen zurückgeführt werden sollen. So werden z. B. die grossen Lösungswärmen, welche die Schmelzwärmen weit übertreffen, darauf zurückgeführt, dass kompliziertere Wassermolekeln, indem sie sich mit dem Salz vereinigen, in einfachere zerfallen. Die Teilung einer Basis zwischen zwei Säuren soll so stattfinden, dass entweder die Basis in gleiche Teile geteilt wird, oder eine Säure sie ausschliesslich an sich nimmt, wenn das Salz der anderen Säure teilweise dissociiert ist. Damit steht im Widerspruch, dass bei grösserer Verdünnung die schwachen Säuren relativ stärker werden. Der Verfasser zitiert einen Fall, wo dies nachgewiesen ist, sucht ihn zu erklären, und spricht die zuverlässige Erwartung aus, dass in anderen Fällen das Gegenteil eintreten würde. Bekanntlich ist das nicht der Fall; die Zunahme der Stärke schwacher Säuren mit steigender Verdünnung ist entgegen den Erwartungen des Verfassers eine ganz allgemeine Thatsache. Die Unnötigkeit und Unrichtigkeit, welche der Verfasser der Theorie der Affinitätskoeffizienten zuschreibt, kommt somit nur seiner eigenen Anschauung zu. In einer Kritik der eben genannten Theorie kommt übrigens der Verfasser selbst (S. 30, Anmerkung) zu dem Gefühl, dass er sie nicht ganz verstanden hat. Die Konstanz der Koeffizienten, welche er in Bezug auf die Verdünnung in Frage zieht, ist nach dieser Richtung nie behauptet worden; konstant sind die Koeffizienten in Bezug auf die verschiedenen Reaktionen, von deren Natur sie sich unabhängig erweisen.

Die ganze Abhandlung ist ein sprechender Beweis für die Unzulänglichkeit des ausschliesslich thermochemischen Standpunktes zur Erklärung der chemischen Affinitätserscheinungen. *W. O.*

---

**101. Über die vom Jodoform hervorgerufene molekulare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols** von E. Paternò (Ber. 22, 465—466. 1889). Entgegen den Angaben von Raoult zeigt der Verfasser, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Jodoforms vollkommen normal ist (vgl. diese Zeitschr. 3, 351. 1889). *W. O.*

---

**102. Neuberechnung der Atomgewichte** von F. P. Venable (Ch. N. 59, 77 ff. 1889). Der Verfasser weist auf den schreienden Missstand hin, dass über die wichtigsten chemischen Konstanten, die Atomgewichte, in verbreiteten Lehrbüchern die verschiedenartigsten Angaben vorliegen und sucht durch eine Erörterung der vorhandenen Bestimmungen und ihrer Grundlagen eine Einigung zu bewirken. Seine Erwägungen über die zu wählende Einheit führen auch ihn zu dem Ergebnis, dass $O = 16{\cdot}000$ zu setzen ist, ohne Rücksicht darauf, ob dabei Wasserstoff den Wert 1·0000 oder einen anderen erhält.

Ein Vergleich der Neuberechnungen von Clarke, Meyer und Seubert, Van der Plaats und Ostwald ergiebt zuweilen noch erhebliche Abweichungen; am besten stimmen die beiden letzteren.

Schliesslich wird die Frage erörtert, ob die Atomgewichte wirklich als Konstanten anzusehen sind. Der Verfasser lässt sie unerledigt. *W. O.*

---

**103. Über ein neues Dilatometer und dessen Verwendung zum Studium der bei der Lösung und bei chemischen Prozessen auftretenden Volumänderungen** von O. Knöfler (Dissert. Erlangen 1888, 30 S.). Es wird ein aus zwei durch einen Hahn und ausserdem noch durch eine Kapillare verbundenen Gefässen bestehendes Dilatometer beschrieben. Dasselbe soll dazu dienen, Volumänderungen bei chemischen Vorgängen u. dergl. zu messen, und ist, nach der Meinung des Verfassers, dem Pyknometer in dieser Beziehung weit überlegen, indem es Änderungen von 0·002% des Volums zu bestimmen gestatte, während das Pyknometer höchstens 0·01% gebe. Letzteres ist irrig; mit Pyknometern nach Sprengel hat der Referent bei hundertfältigen Messungen leicht eine Genauigkeit von 0·002% erhalten können. Der wesentlichste Fehler bei derartigen Messungen liegt in der Schwierigkeit, die Temperatur genau zu kennen, und trifft die dilatometrische Methode in der angewandten Form mehr, als die pyknometrische.

Der Apparat wird vom Verfasser angewendet, um die Kontraktionen beim Verdünnen von Salzlösungen zu bestimmen. Es ergaben sich sehr regelmässige Kurven, deren Differentialquotienten gleichfalls stetig verlaufen, also nach Mendelejew keine Hydrate erkennen lassen.

Salzlösungen gaben, wie bekannt, beim Vermengen mit Wasser Kontraktionen.

Neutralisationsversuche mit Säuren und Basen ergaben eine genügende Übereinstimmung mit den älteren Versuchen des Referenten.

Bei der Bildung von Niederschlägen finden meist Dilatationen statt. Der Niederschlag von Calciumcarbonat vergrössert sein Volum, indem er krystallinisch wird. Der Verfasser hält dadurch für bewiesen, dass der amorphe Niederschlag ein Hydrat sei.

Das Dilatometer wurde ferner zur Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker benutzt. Das hierbei gefällte Urteil über die optische Methode

zeigt, dass der Verfasser sie nicht kennt. Aus den gegebenen Zahlenreihen lässt sich nichts über den Reaktionsverlauf berechnen.

Das schliessliche Urteil des Verfassers über seinen Apparat, dass er das bequemste und beste Mittel sei, die Volumänderungen bei chemischen Vorgängen zu bestimmen, wird schwerlich von den Fachgenossen unterschrieben werden.

*W. O.*

---

**104. Über die Abweichung der elektromotorischen Kräfte von thermochemischen Daten** von E. F. Herroun (Phil. Mag. **27**, 209—233. 1889). Der Verfasser betrachtet die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Wärmeentwickelung und der elektromotorischen Kraft in galvanischen Elementen noch als ungelöst. Er giebt einen Beweis, dass der Satz von Helmholtz über den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten eines galvanischen Elements und dem Unterschied von dessen chemischer und galvanischer Wärme zu Widersprüchen mit dem zweiten Hauptsatz führen soll, welcher auf der mit dem Satz von Helmholtz in geradem Widerspruch stehenden Annahme beruht, dass das Clarkelement unter Wärmeabsorption arbeite, während es doch einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt. Sodann werden Versuche beschrieben, die Wärmevorgänge in galvanischen Elementen zu messen (diese Frage ist schon vorher von H. Jahn [**2**, 652] zu gunsten der Formel von Helmholtz erledigt worden), welche den Verfasser zu dem Ergebnis führen, dass zunächst die Wärmetönungen der Quecksilberverbindungen von Thomsen falsch bestimmt sein müssen (die Versuche von W. Nernst [**2**, 23] sind dem Verfasser offenbar unbekannt geblieben). Bei Silber-Kupfer-Nitratzellen wurde entsprechend der Theorie gefunden, dass sie sich, da ihre elektromotorische Kraft kleiner als die aus der Wärmetönung berechnete ist, durch direkten Strom erwärmen; ein umgekehrter Strom bewirkt Abkühlung. Eine Reihe weiterer Einzelheiten muss hier übergangen werden. Der Verfasser glaubt die Differenzen zwischen chemischer und galvanischer Energie dadurch teilweise erklären zu können, dass er die Vorgänge auf den festen Zustand der beteiligten Stoffe bezieht, eine Betrachtungsweise, der man sich wird schwerlich anschliessen mögen. Auch soll in vielen Fällen die Bildung von Sub-Salzen entscheidend mitwirken.

*W. O.*

---

**105. Über die elektromotorischen Kräfte von Ketten mit gemischten Salzlösungen** von G. F. R. Blochmann (Diss. Leipzig 1889). Quecksilbersulfatelemente haben einen negativen, Calomelelemente einen positiven Temperaturkoeffizienten, durch Verbindung einer passenden Anzahl beider kann man also eine Batterie von konstanter elektromotorischer Kraft in Bezug auf die Temperatur herstellen. Es fragt sich, ob man denselben Zweck auch durch gleichzeitige Anwendung von Sulfaten und Chloriden erreichen kann. Hierdurch wurde der Verfasser zu der allgemeinen Frage, wie sich die elektromotorische Kraft von Ketten mit gemischten Salzlösungen verhalte, geführt.

Die Versuche wurden mit Zink und Kupfer in den Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate, Chloride und Acetate, sowie deren Gemische ausgeführt; die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah mittelst des Hankelschen Elektrometers.

Es ergab sich, dass bei Gemengen von Sulfaten mit Acetaten sowie mit Chloriden die elektromotorische Kraft bei gemischten Lösungen ziemlich ange-

nähert zwischen beiden Endwerten proportional den Anteilen der beiden Salze in der Mischung sich ergiebt. Bei allen anderen Gemischen weichen die Kurven, welche die elektromotorische Kraft in ihrer Abhängigkeit vom Gehalt darstellen, stark von der Geraden ab. Insbesondere bringen geringe Zusätze von Nitraten alsbald sehr starke Wirkungen hervor, wodurch die Kurven an der entsprechenden Stelle starke auf- oder absteigende Bewegung zeigen. *W. O.*

---

**106. Über das von Herrn H. F. Weber aufgestellte Strahlungsgesetz** von L. Graetz (Wied. Ann. **36**, 857. 1889). Gegen die von Weber aufgestellte Formel (**2**, 967) werden Einwendungen geltend gemacht, indem dieselbe einerseits die Gesamtstrahlung weniger gut darstelle, als das Stefansche Gesetz, andererseits in Bezug auf die Verteilung der Energie im Sonnenspektrum nicht mehr leiste, als eine andere Formel von Garbe mit nur einer Konstanten. *W. O.*

---

**107. Beiträge zur Krystallstrukturtheorie** von L. Wulff (Zeitschr. für Kryst. **15**, 366. 1889). Der Verfasser leitet in elementarer Weise unter der Annahme, dass bei eintretenden Verschiebungen die Punkte eines Raumgitters mit Kräften in ihre früheren Lagen zurückstreben, welche der Verschiebung proportional sind, die elastischen Widerstände eines rechtwinklig parallelepipedischen Raumgitters senkrecht zu einer Symmetrieebene in Beziehung auf die Höhe und Breite ab, und löst eine ähnliche Aufgabe in Bezug auf die Länge.

Ferner wird die Frage nach dem Verhältnis zwischen Flächendichte und Spaltbarkeit erörtert. Da Sohncke beim triklinen System noch einfache Bravaissche Gitter annimmt, so muss hier die Spaltungsfläche die herrschende Krystallfläche sein. Es ergiebt sich alsbald, dass dies nicht zutrifft.

Somit sind entweder auch für das trikline System zusammengesetzte Raumgitter anzunehmen, oder man muss sich klar machen, dass die Bedingungen zum Auftreten von Krystall- und von Spaltungsflächen nicht die gleichen sind. Erstere hängen vielfach von äusseren Umständen, namentlich von dem Medium ab, letztere sind aber konstant. Ähnlich dem Auftreten der Krystallflächen verhalten sich die Ätzfiguren, deren Flächen ganz von der Beschaffenheit der Einwirkungen abhängen. Es wird auf eine Arbeit von Baumhauer (Berl. Ak. Ber. **42**, 863. 1887) verwiesen, nach welcher der Winkel einer solchen Ätzfläche um so kleiner ist, je verdünnter die einwirkende Salzsäure genommen wurde. *W. O.*

---

**108. Das Atomgewicht des Wolframs** von J. Waddell (Trans. Roy. Soc. Edinb. **33**, 1. 1889). Der Verfasser findet, dass die älteren Autoren nicht genug Rücksicht auf eine mögliche Verunreinigung ihrer Präparate mit Malybdän oder Silicium genommen haben. Es wurde von käuflichem metallischem Wolfram ausgegangen, welches durch Rösten und Schmelzen mit Soda in Natriumwolframat übergeführt wurde. Dieses wurde fraktioniert gefällt, indem die Lösung mit Weinsäure versetzt und mit Salzsäure schwach sauer gemacht wurde; durch Schwefelwasserstoff wurde Malybdän gefällt. Auf Zusatz einer etwas grösseren Menge von Salzsäure entstand noch ein Niederschlag von Wolframsäure, welcher so in elf

Teile geschieden wurde. Verschiedene dieser Fraktionen gaben bei der Atomgewichtsbestimmung gleiche Zahlen.

Letztere geschah durch Reduktion des ausgewaschenen und geglühten Trioxyds im Wasserstoffstrom. Die Versuche gaben:

| $WO^3$ | $W$ | $O$ | Atomgewicht |
|---|---|---|---|
| 1·4006 | 1·1115 | 0·2891 | 184·55 |
| 0·9900 | 0·7855 | 0·2045 | 184·37 |
| 1·1479 | 0·9110 | 0·2369 | 184·59 |
| 0·9894 | 0·7847 | 0·2047 | 184·00 |
| | | | 184·38 |

Die Zahl weicht nur unerheblich von dem bisher angenommenen Mittel 184·0 ab.

Das spezifische Gewicht des Metalls wurde zu 18·5 gefunden. *W. O.*

---

**109. Das Atomgewicht des Sauerstoffs** von W. A. Noyes (Amer. Chem. Journ. **11,** 155—161. 1889). In einen Apparat, aus einer mit Kupferoxyd gefüllten Kugel mit angeschmolzenem Rezipienten bestehend, wurde durch einen gleichfalls angeschmolzenen Dreiweghahn Wasserstoff geleitet, während das Kupferoxyd erhitzt wurde. Das gebildete Wasser wurde im Rezipienten verdichtet. Durch Wägung des Apparates konnte das Gewicht des eingetretenen Wasserstoffs ermittelt werden; der als Beimengung des letzteren eingetretene Stickstoff wurde durch eine Sprengelsche Pumpe entfernt und eudiometrisch gemessen. Ferner wurde das gebildete Wasser entfernt, dessen Gewicht durch den Gewichtsverlust des Apparates sich ergab. Endlich wurde das Kupferoyyd wieder oxydiert, um den occludierten Wasserstoff gleichfalls in Wasser überzuführen.

Die Zahlen sind:

| Wasserstoff (corr.) | Sauerstoff (corr.) | Atomgewicht $O$ |
|---|---|---|
| 0·9443 | 7·4976 | 15·880 |
| 0·6744 | 5·3551 | 15·881 |
| 0·7866 | 6·2554 | 15·905 |
| 0·5521 | 4·3856 | 15·887 |
| 0·4274 | 3·3927 | 15·876 |
| 0·8265 | 6·5658 | 15·888 |
| | | 15·886 ± 0·0028 |

Die Zahl ist auffallend niedrig. Der Verfasser teilt seine Versuche mit, obwohl er sie nur als vorläufige ansieht, weil er seine Arbeit unterbrechen muss.

*W. O.*

---

**110. Photographie und Elektrizität** von J. Moser (Eders Jahrb. f. Photogr. 1889). Bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht zieht sich das Quecksilber im Kapillarelektrometer zurück. — Der Ausschlag eines auf konstantem Potential gehaltenen Elektroskops nahm bei Bestrahlung zu. — Ein Phosphorhölzchen beginnt bei Annäherung eines elektrisch geladenen Körpers zu leuchten. *W. O.*

---

**111. Über das Molekulargewicht einiger Metaphosphate** von L. Jawein und A. Thillot (Berl. Ber. **22**, 664—665. 1889). Nachdem Versuche, die Dampfdichte von Estern der Metaphosphorsäure zu bestimmen, gescheitert waren, versuchten die Verfasser durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung die Molekulargrössen des Natriumdi-, -tri-, und -hexametaphosphats, sowie des Ammoniumdimetaphosphats zu bestimmen. Unter der Annahme, dass die Raoultsche Konstante 19 anwendbar sei, finden die Verfasser für Natriumtrimetaphosphat das Molekulargewicht 103, für Natriumhexametaphosphat 404—417, für Natriumdimetaphosphat 121 und für Ammoniumdimetaphosphat 118.

Da bekanntlich die Gefrierpunktserniedrigung eines Elektrolyts in wässeriger Lösung vom Dissociationszustande desselben abhängig ist, so lässt sich aus den mitgeteilten Zahlen offenbar zunächst kein Schluss ziehen. Man müsste erst durch anderweitige Untersuchungen über den Dissociationszustand sich Auskunft zu verschaffen suchen. *W. O.*

---

**112. Über die normale Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische** von W. Michelson. Diese Geschwindigkeit wurde ermittelt, indem der Verfasser das Gemenge aus einem cylindrischen Brenner ausströmen liess, und die Gestalt des inneren Flammenkegels, der Verbrennungsfläche bestimmte. Nach der Formel $V = uS$, wo $V$ das in der Zeiteinheit ausströmende Gasvolum und $S$ den Flächeninhalt der Verbrennungsfläche darstellt, lässt sich die Geschwindigkeit $u$, mit welcher sich die Verbrennung fortpflanzt, berechnen. Die Geschwindigkeiten wurden gefunden:

| Leuchtgas und Luft | | Wasserstoff und Luft | | Kohlenoxyd und Sauerstoff | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | $u$ | | | | |
| 11 | 28 | 15 | 40 | 25 | 30 |
| 12 | 38 | 20 | 65 | 30 | 40 |
| 13 | 48 | 25 | 140 | 35 | 49 |
| 14 | 57 | 30 | 235 | 40 | 58 |
| 15 | 64 | 35 | 270 | 45 | 66 |
| 16 | 68 | 40 | 277 | 50 | 73 |
| 17 | 70 | 45 | 270 | 55 | 80 |
| 18 | 71 | 50 | 250 | 60 | 84 |
| 19 | 68 | 55 | 222 | 65 | 88 |
| 20 | 62 | 60 | 172 | 70 | 91 |
| 21 | 53 | 65 | 105 | 75 | 91 |
| 22 | 43 | 70 | 74 | 80 | 85 |
| 23 | 33 | | | 85 | 70 |
| 24 | 24 | | | 90 | 45 |
| 25 | 16 | | | 95 | 20 |
| 26 | 11 | | | | |

| Kohlenoxyd und Luft | | Wasserstoff und Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| 38·7 | 35·0 | 19·4 | 121 |
| 40·5 | 44·9 | 21·8 | 151 |
| 42·7 | 36·9 | 83·8 | 582 |
| 43·6 | 36·3 | 86·9 | 447 |

| Kohlenoxyd und Luft | | Wasserstoff und Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| 54·9 | 38·4 | 88·5 | 360 |
| 64·1 | 26·8 | 91·9 | 151 |
| 87·4 | 8·8 | | |

Unter *n* stehen die Prozente an brennbarem Gas, unter *u* die Geschwindigkeiten $\frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ Die Entzündungsgeschwindigkeiten sind somit viel kleiner, als Bunsen u. A. sie gefunden haben. Das Maximum liegt bei einem Überschuss des brennbaren Gases. Eine von Mallard und Le Chatelier angegebene Formel (Ann. des Mines (7) **7**, 343. 1875) wird annähernd bestätigt. *W. O.*

---

**113. Über Absorption von Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser** von O. Müller (Wied. Ann. **37**, 24—43. 1889). Mittelst des zum Zwecke besseren Arbeitens etwas abgeänderten Apparates von G. Wiedemann wurde die Absorption von Kohlensäure in Alkohol-Wassergemischen untersucht. Es ergab sich, dass der Absorptionskoeffizient zuerst abnimmt, wenn man Alkohol zu Wasser setzt, bei 28 Proz. (nach Gewicht) ein Minimum erreicht, bei 45 Proz. wieder mit dem des Wassers übereinkommt, um von dort bis zum reinen Alkohol zuzunehmen. Die Abweichung des nach der Mischungsregel berechneten Absorptionskoeffizienten vom wirklichen hat bei etwa 50 Prozent ihren höchsten Wert. Der Verfasser schliesst daraus in üblicher Weise, dass zwei chemische Verbindungen von Alkohol mit sechs und drei Molekeln Wasser existieren.

Schliesslich eine Bemerkung. Bei einer Erörterung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wird eine vom Referenten angegebene, von Gniewosz und Walfisz (**1**, 70. 1887) benutzte Methode verworfen (S. 25, Anm.), weil sie eine Schnellmethode sei und als solche auf Genauigkeit keinen Anspruch machen könne. Muss Herr Müller erst belehrt werden, dass eine Methode eine um so grössere Aussicht auf Genauigkeit gewährt, je einfacher und schneller ausführbar die erforderlichen Manipulationen sind? Ein Vergleich zwischen den Fehlergrenzen des Verfassers (S. 38) und denen der Genannten zeigt, dass beide Methoden, trotz der ungünstigeren Verhältnisse, unter denen letztere arbeiteten, mindestens gleich genau sind. Es muss als unzulässig gerügt werden, wenn ein Autor, der seine Berechtigung zum Urteil erst noch beweisen muss, über Methoden abspricht, die er nicht aus Erfahrung kennt.

*W. O.*

---

**114. Leitungsfähigkeit gelatinehaltiger Zinkvitriollösungen** von M. Lüdeking (Wied. Ann. **37**, 172—176. 1889). Der Verfasser findet, dass beim Durchgang durch den Erstarrungspunkt auch bei grossem Gehalt an Gelatine keine sprungweise Änderung vorkommt. Der Temperaturkoeffizient nimmt mit dem Gehalt an Gelatine zu. Der Widerspruch, welchen der Verfasser hierin mit einem früher von Arrhenius erhaltenen Ergebnis sieht, ist nicht vorhanden, da letzteres sich auf verdünnte Lösungen bezieht. Deshalb ist auch die Schlussbemerkung ohne Belang. *W. O.*

---

**115. Über die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Lösung eines Salzes derselben** von H. Pellat (C. r. **108**, 667—669. 1889). Mittelst der Methode der Tropfelektroden findet der Verfasser, dass zwischen einem Metall und seiner Salzlösung keine Potentialdifferenz bestehe. Die Versuche wurden mit Quecksilber in Quecksilbernitrat, Zinkamalgam in verschiedenen Zinksalzen und Kupferamalgam in Kupfersulfat gemacht.

Somit soll in Elementen nach dem Typus des Daniellschen die Potentialdifferenz zum Teil zwischen beiden Salzlösungen, zum Teil zwischen beiden Metallen bestehen.

Der Referent, welchem die erwähnte Eigenschaft der Amalgame bekannt war, glaubt, dass die Erscheinungen ganz anders gedeutet werden müssen, doch kann hier darauf noch nicht eingegangen werden. *W. O.*

---

**116. Über das Löslichkeitsgesetz der Gase** von Woukoloff (C. r. **108**, 674—675. 1889). Es wird die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Schwefelkohlenstoff ermittelt. Das Daltonsche Gesetz findet sich mit einer Annäherung erfüllt, welche der Geltung der Gasgesetze vergleichbar ist. *W. O.*

---

**117. Unmittelbare Bestimmung der Kompressibilität des Krystallglases und der Metalle bis 2000 Atmosphären** von E. H. Amagat (C. r. **108**, 727 bis 730. 1889). Nach einer entsprechend abgeänderten Methode von Buchanan und Tait wurde in einen stählernen Cylinder der zu untersuchende Stab gebracht. Derselbe war mit Wasser umgeben, welches stark zusammengedrückt wurde. Dabei erfuhr der Stab eine Verkürzung und der Cylinder eine Verlängerung. Die Summe wurde mittelst einer Mikrometerschraube mit Hilfe eines elektrischen Kontakts gemessen, indem die Schraube am Cylinder angebracht war, und bis zur Berührung des Stabes gedreht wurde. Die Längenänderung des äusseren Cylinders wurde mikroskopisch gemessen. Die Drucke gingen bis 2000 Atmosphären.

| | gew. Glas | Krystallglas |
|---|---|---|
| 1— 500 Atm. | 0·000002250 | 0·000002454 |
| 500—1000 „ | 2248 | 2424 |
| 1000—1500 „ | 2235 | 2415 |
| 1500—2000 „ | 2229 | 2406 |

Die Zahlen stimmen recht gut mit den früher erhaltenen. *W. O.*

---

# Bücherschau.

**Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers** von Dr. F. Tiemann und Dr. A. Gärtner. 2. Lieferung. Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1889. S. 353—705 und 10 Tafeln. Preis: ℳ 15.

Die zweite und Schlusslieferung des Werkes bringt zunächst den Schluss der analytischen Methoden nebst einer Anleitung, die Ergebnisse der Analyse zu gruppieren. Bei der Angabe der zu benutzenden Atomgewichte figuriert noch immer $Mg = 24·0$ statt 24·3 bis 24·4; ein derartiger Fehler hätte vermieden werden müssen. Bei der Anweisung zur Zusammenstellung macht sich die alte Schwierigkeit geltend, dass man keinen Anhaltspunkt hat, in welcher Reihenfolge

die Säuren an die Basen zu binden sind. Auf den Gedanken, dass man Dinge, die man nicht weiss, auch nicht zum Ausdruck bringen soll, ist man indessen, wie es scheint, noch nicht verfallen. Es ist offenbar am rationellsten, einfach die Menge der positiven und negativen Teilmolekeln einzeln anzugeben, wodurch man alles ausdrückt, was die Analyse ergeben hat, und was zu wissen nötig ist. Statt also zu gruppieren:

Natriumchlorid, $NaCl$
Kaliumchlorid, $KCl$
Kaliumsulfat, $K^2SO^4$
Ammoniumnitrat, $NH^4NO^3$
Calciumsulfat, $CaSO^4$
Calciumnitrat, $Ca(NO^3)^2$
Calciumcarbonat, $CaCO^3$
Magnesiumcarbonat, $MgCO^3$ u. s. w.

hat man zu berechnen:

| | |
|---|---|
| $Na$ | $Cl$ |
| $K$ | $NO^3$ |
| $NH^4$ | $SO^4$ |
| $Ca$ | $CO^3$ |
| $Mg$ | |

Will man sich überzeugen, ob beide Gruppen äquivalent sind, so hat man einfach jede gefundene Zahl mit dem zugehörigen Atomgewicht zu dividieren; die Summe der auf der positiven Seite erhaltenen Werte muss der Summe der auf der negativen stehenden gleich sein.

Doch darf natürlich den Verfassern kein Vorwurf daraus gemacht werden, dass sie sich dem allgemeinen Gebrauch angeschlossen haben.

Der zweite, mikroskopische Teil des Werkes beginnt mit einer Schilderung der Objekte, welche am häufigsten im Trinkwasser angetroffen werden; es folgt darauf eine Beschreibung der vorkommenden niederen Organismen und ihrer Existenzverhältnisse, sowie die Schilderung der bakteriologischen Untersuchungsmethoden.

Den Schluss macht eine praktische Zusammenstellung der an das Wasser bei verschiedenem Gebrauch zu stellenden Anforderungen, sowie eine Anleitung zur Auffindung gröberer Verunreinigungen.

Die vorstehend angegebenen Punkte haben eine sehr ausführliche Behandlung von Seiten des zweiten Verfassers erfahren. Es hat sich dabei als zweckmässig erwiesen, zahlreiche Beispiele für die vorkommenden Fragen aus der Praxis heranzuziehen. Wenn auch die Benutzung des Buches dadurch etwas unbequemer geworden ist, so ist doch andererseits bei einer so jungen Disziplin, wie die praktische Bakteriologie, kaum eine andere Art der Behandlung ohne die Gefahr möglich, in einen hier besonders bedenklichen dogmatischen Vortrag zu fallen.

Jedenfalls füllt das Werk eine vielfach empfundene Lücke glücklich aus.

*W. O.*

---

## Berichtigungen:

Band III. Seite 352 (Überschrift der letzten Spalte der Tabelle) statt „$M$ Molekulargewicht $= 49 \times \frac{G}{E}$" lies „$M$ Molekulargewicht $= 39 \times \frac{G}{E}$".

Seite 162, Zeile 26 von oben statt $v' - v''$ lies $v'' - v$.

---

350 300 250 200

V VII VI IV I II III

250 200 150 100

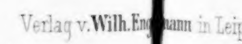

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leip



*Fig. 1. Wärmeausdehnung der Lösungen von Chlorcalcium.*
*Fig. 2. „ „ „ Natriumcarbonat.*

Fig. 2.

Wilh. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.



Fig. 1.

X

100 150 200 307

Fig. 3.

X

5 10 20

8 32 52

10 20 41

Fig. 2.

X

6°

50 125 250 595



Verlag v Wilh. Engelmann in Leip



0°

Θ

150 200 307 400 490 502 508 1400

30°

24°

18°

52

Θ

100

6°

0°

Θ

595

Fig. 4.

−6° 0° 6° 12° 18° 24° 30°

...lh. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

# Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen.

Von

J. W. Retgers.

(Mit 10 Holzschnitten.)

## I.

## Über den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewicht und der chemischen Zusammensetzung bei isomorphen Mischungen.

### Einleitung.

Erst seit kurzer Zeit hat man begonnen, die physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische festzustellen. Besonders sind es die optischen Eigenschaften, welche man zu diesen Untersuchungen gewählt hat, wie Brechungsexponent, optischer Axenwinkel, Auslöschungswinkel etc.

Bei derartigen Untersuchungen, welche zum Ziele haben, den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der isomorphen Mischkrystalle zu finden, verfährt man gewöhnlich so, dass man von einigen, z. B. zehn dergleichen Mischkrystallen die optischen Konstanten bestimmt und sie nachher analysiert. Doch muss zur Ableitung des Gesetzes aus den einzelnen Daten die Bedingung erfüllt sein, dass die Mischkrystalle ungefähr gleiche Intervalle in ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen, also z. B. 10%, 20%, 30% etc. eines ihrer Bestandteile enthalten, damit nicht zu grosse Zwischenräume zwischen den einzelnen Bestimmungen auftreten. Es ist jedoch nicht leicht, Krystalle zu erhalten, welche dieser Bedingung entsprechen: die Krystallisation aus einer gemischten Lösung liefert, wenn die Salze nicht unbeträchtlich in ihrer Löslichkeit abweichen, wie z. B. Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat, sehr verschieden zusammengesetzte Mischkrystalle, woraus man jedoch, da sie alle einander täuschend ähnlich sehen, die verlangten nicht auswählen kann. Man muss sich also entweder mit einer viel zu geringen Zahl empirischer Daten begnügen oder ganz zwecklos eine sehr grosse Zahl von Krystallen analysieren, um das gesuchte Gesetz aufzufinden.

Es wäre deshalb sehr wünschenswert, eine Methode zu besitzen, um die Mischkrystalle nach ihrer Zusammensetzung in verschiedene Gruppen zu trennen. Eine solche mechanische Trennung einer Mischung von zwei Substanzen nach irgend einer physikalischen Eigenschaft, welche in den beiden Stoffen verschieden gross vorhanden ist und welche man allmählich verändern kann, nennt man im allgemeinen eine Fraktionierung.

Die am längsten bekannte Fraktionierung zweier Substanzen ist wohl die von Flüssigkeitsgemengen durch stufenweise Erhöhung des Siedepunktes, wobei man die bei den verschiedenen Temperaturen überdestillierten Flüssigkeiten zur weiteren Untersuchung gesondert auffängt.

Eine andere Fraktionierung ist schon seit längerer Zeit in der Mineralogie angewendet worden, es ist die stufenweise Trennung von Mineralien nach dem spezifischen Gewicht: ein Gemenge von verschiedenen Mineralien bringt man in eine schwere Flüssigkeit und trennt sie in verschiedene Portionen, indem man die schwere Flüssigkeit mit einer leichteren verdünnt. Einer der ersten, welcher eine spezifisch schwere Flüssigkeit zur Trennung von Mineralien anwendete, war Schaffgotsch, welcher eine Lösung von Quecksilbernitrat vorschlug. Später wurde die viel schwerere Lösung von Kaliumquecksilberjodid ($HgJ_2 + 2KJ$) benutzt; sie wurde zuerst von Thoulet allgemein angewendet, weshalb sie den Namen „Thouletsche Flüssigkeit“ erhielt. Von Goldschmidt wurde diese Flüssigkeit sehr genau untersucht und das höchste spezifische Gewicht, welches man mit derselben erreichen kann, bestimmt: es ist dies 3·196.

Später entdeckte schwere Flüssigkeiten sind die von Klein (Lösung von Cadmiumborowolframiat, spezifisches Gewicht = 3·6) und die von Rohrbach (Lösung von Baryumquecksilberjodid, spezifisches Gewicht = 3·588) vorgeschlagenen. Alle diese Lösungen sind also anwendbar zur Trennung von Mineralien, deren spezifisches Gewicht geringer als 3·6 ist.

Alle die zuvor genannten Flüssigkeiten sind jedoch wässerige Lösungen und deshalb nur brauchbar zur Trennung von in Wasser unlöslichen Mineralien, aber gänzlich unbrauchbar zur Trennung von künstlichen Salzen.

Erst im Jahre 1886 wurde von Brauns[1]) eine neue, schwere Flüssigkeit empfohlen und zwar die erste organische, nämlich Jodmethylen ($CH_2J_2$), welches ein spezifisches Gewicht = 3·33 besitzt und mit Benzol oder Xylol beliebig verdünnt werden kann.

Nach meiner Meinung wird die Anwendung dieser Flüssigkeit bei der Untersuchung der Isomorphie und ihrer Gesetze gute Dienste er-

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1886, II, S. 72.

weisen, indem sie uns erlaubt, dieselbe an chemisch reinen Verbindungen, wie solche fast ausnahmslos nur durch künstliche Krystallisation erhalten werden können, zu studieren. Nur mittelst einer derartigen schweren Flüssigkeit, welche die Krystalle selbst nicht angreift, können wir die verlangte Fraktionierung der Mischkrystalle ausführen und die verschieden zusammengesetzten Krystalle nach ihrer Isolierung auf eine oder mehrere ihrer physikalischen Eigenschaften untersuchen.

Bei dieser Untersuchung der physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische ist folgendes zu beachten: erstens ist das Gesetz zu finden, welches zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Konstanten von unzweifelhaft isomorphen Mischkrystallen obwaltet; zweitens ist mittels des gefundenen Gesetzes festzustellen, ob in gewissen zweifelhaften Fällen wirklich Isomorphie existiert oder nicht.

Für die zweite Aufgabe, welche besonders praktisch von grosser Wichtigkeit ist, ist Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung eine ganz wesentliche Bedingung. Gerade aus diesem Grunde sind aber die optischen Eigenschaften zu solchen Bestimmungen wenig geeignet, weil sie nur auf eine ziemlich komplizierte und zeitraubende Weise festzustellen sind. — Es giebt jedoch eine andere physikalische Eigenschaft, welche, wie fast keine andere, zu derartigen Bestimmungen ausserordentlich geeignet ist: es ist das spezifische Gewicht.

Es ist auffallend, wie wenig diese hervorragende und leicht zu bestimmende physikalische Eigenschaft bei festen Körpern benutzt wird, während sie bei gasförmigen und flüssigen Körpern sehr oft mit grossem Erfolge Anwendung findet.

In der Mineralogie ist das spezifische Gewicht, welches früher nur für ganz grobe Unterschiede, z. B. von wenigstens einigen Einheiten der ersten Dezimale brauchbar war, erst seit kurzem zu seinem Recht gekommen. Es geschah dies nach der Entdeckung einer Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung, welche zugleich eine Reinigung der Substanz erlaubte, nämlich der Methode des Schwebens in einer schweren Flüssigkeit, welche, wie erwähnt, von Thoulet und Goldschmidt entwickelt worden ist und jetzt mit so grosser Vorliebe in der Mineralogie und Petrographie angewendet wird; auf diese Weise ist das spezifische Gewicht aus der früher untergeordneten Stellung zu einer höchst wichtigen und täglich mehr berücksichtigten Eigenschaft erhoben worden.

In der Chemie ist dies bis jetzt noch nicht der Fall. Die Zahlen, welche man für das spezifische Gewicht eines Salzes angegeben sieht, sind auch wirklich so abweichend untereinander, dass man die Zaghaftigkeit, diesen Zahlen grossen Wert beizulegen, begreifen kann.

In einer besondern Arbeit[1]) habe ich gezeigt, wie dieser Fehler weniger an den jetzigen Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung liegt, als vielmehr an der mangelhaften Reinheit oder Homogenität der Substanz, mit welcher die Bestimmungen ausgeführt wurden. Weiter zeigte ich, dass dieser Fehler ganz vermieden werden kann, wenn man die Krystalle mittelst Fraktionierung in Jodmethylen reinigt und die spezifische Gewichtsbestimmung nur an ein paar ganz kleinen, aber ideal reinen Krystallen oder Krystallfragmenten anstellt. Dass die Methode vorzügliche Resultate giebt, wurde von mir geprüft, indem ich einige Salze auf zwei bis drei verschiedene Methoden darstellte, und jedesmal dieselbe Zahl für das spezifische Gewicht erhielt, wenigtens auf höchstens eine Einheit der dritten Dezimale unsicher.

Auf dieselbe Arbeit sei weiter verwiesen bezüglich der Genauigkeit der verschiedenen Methoden zur spezifischen Gewichtsbestimmung des Jodmethylens und die dabei anzuwendenden Vorsichtsmassregeln und Korrektionen. Es möge hier nur erwähnt werden, dass bei der äussersten Genauigkeit höchstens die dritte Dezimale des spezifischen Gewichts richtig bestimmt werden kann. Die skrupulöse Reinigung von Mineralien, welche jetzt schon seit längerer Zeit durch Kombination von Fraktionierung in schweren Flüssigkeiten und mikroskopischer Untersuchung der Ausführung jeder guten Mineralanalyse vorangeht, während hierdurch zugleich, wie Goldschmidt zeigte (Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien, 1886, S. 439), das richtige spezifische Gewicht gefunden wird, kann also, wie ich in der zitierten Arbeit gezeigt habe, mit Erfolg auf aus wässeriger Lösung künstlich dargestellte Salze angewendet werden.

Was die angewandte Methode betrifft, so sei hier nur kurz erwähnt, dass die verschiedenen Krystalle und das Jodmethylen sich in einem geräumigen Scheidetrichter befanden, dass hierin unter fleissigem Umrühren die Verdünnung mit Benzol stattfand, bis die Krystalle zum Schweben gebracht waren; dass nachher die Flüssigkeit abgezapft wurde in ein Pyknometer von ca. 5 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, welches nach Abtrocknung rasch bis auf 1 mg genau gewogen wurde. Korrektionen wegen der Temperatur brauchen nicht angebracht zu werden, wenn dieselbe bei den verschiedenen Bestimmungen nicht mehr als 5° abweicht.

Was die Anwendung dieser Methode betrifft, um den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung bei isomorphen Gemischen aufzufinden, so thut man besser, zu einer der-

[1]) Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen, diese Zeitschr. 3, 289. 1889.

artigen Untersuchung künstlich dargestellte Salze zu nehmen als Mineralien, da man erstere chemisch rein und in sehr verschiedenen Mischverhältnissen darstellen kann. — Jedoch selbst in diesem Falle ist es nicht leicht, reine Mischkrystalle zu erhalten, welche allen Anforderungen genügen.

Ein idealer Mischkrystall ist ein ganz homogenes Individuum, das also bis in die kleinsten Teilchen dasselbe Verhältnis der Bestandteile zeigt; letztere müssen sich ebenso innig durchdringen, wie die Moleküle in einem Gemisch von zwei Flüssigkeiten.

Dergleichen ideale Mischkrystalle müssen, um zu einer Untersuchung des Zusammenhanges zwischen spezifischem Gewichte und chemischer Zusammensetzung tauglich zu sein, folgenden Bedingungen genügen:

1. Vollkommene chemische Reinheit. Nur zwei Salze dürfen im Mischkrystalle vorkommen. Es dürfen nicht nur keine Verunreinigungen anderer Substanzen darin enthalten sein, sondern auch keine Salze von verschiedenem Wassergehalte.

Deshalb ist es ratsam, nur derartige Salze zu der Untersuchung zu wählen, welche entweder immer wasserfrei krystallisieren, oder wenigstens mit einem ganz konstanten Wassergehalte. Es ist z. B. nicht ratsam, mit $Na_2SO_4$ zu arbeiten, da dieses mit 0, 1, 2, 7 und 10 Molekülen Krystallwasser auftreten kann, je nach der Temperatur der Lösung.

Die Anzahl von Salzen, welche stets mit konstanter Zusammensetzung auskrystallisieren, ist jedoch immer noch gross genug, so dass dieser Bedingung am leichtesten entsprochen werden kann.

2. Vollkommene physikalische Reinheit. Hierunter verstehe ich, dass die Mischkrystalle vollkommen homogen sein müssen. Es gehören zu physikalischer Reinheit die folgenden Erfordernisse:

a) Die Mischkrystalle müssen ganz kompakt sein, dürfen also keine Einschlüsse von Mutterlauge oder Luftbläschen enthalten.

b) Sie dürfen keine Aggregate bilden, z. B. indem mehrere Krystalle miteinander verwachsen sind, denn das würde ein mechanisches Gemenge und kein isomorphes Gemisch sein. Jeder Krystall muss also nur ein Individuum bilden.

Ich glaube die Strenge selbst soweit treiben zu müssen, dass

c) bei den Mischkrystallen, wenn sie brauchbar sein sollen, keine polysynthetische Zwillingsbildung vorkommen darf. Jeder, der sich mit mikroskopischen und optischen Studien von Mineralien beschäftigt hat, weiss, wie oft dies vorkommt.

Bei einer derartigen wiederholten Zwillingsbildung, die sich durch lamellare Struktur verrät, hat man niemals einen Beweis dafür, dass die

eine Lamelle aus genau derselben isomorphen Mischung wie die andere besteht, da uns das Kriterium dafür (die gleiche Polarisationsfarbe zwischen gekreuzten Nicols unter dem Mikroskope) fehlt. Auch kommt es bei gewissen Mineralien vor, dass lamellare Verwachsungen von zwei verschiedenen Mischungen auftreten; so sind z. B. beim Perthit Lamellen von Natronfeldspat mit solchen von Kalifeldspat parallel verwachsen. Etwas Ähnliches könnte auch bei aus Lösungen krystallisierten Salzen auftreten.

Um der Möglichkeit des Auftretens derartiger verschieden zusammengesetzter Lamellen gänzlich zu entgehen, wurden Mischkrystalle, welche eine derartige Struktur unter dem Mikroskope zeigten, sogenannte Viellinge, niemals zur Untersuchung der Isomorphie gebraucht, obgleich wohl zweifellos in den meisten Fällen die Zusammensetzung doch eine gleiche sein wird.

Ganz und gar unnötig ist es und es wäre die Strenge zu weit getrieben, wenn auch alle Zwillinge, also Krystalle, welche nur aus zwei Individuen bestehen, verbannt werden müssten, da man in diesem Falle oft auf die besten und reinsten Mischkrystalle verzichten müsste.

Einige Salze, z. B. $K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ und ihre Mischkrystalle neigen sehr zur Zwillingsbildung. Es ist bei diesen Zwillingen zwar die optische Konstatierung der Gleichartigkeit der beiden Hälften unmöglich, da sie zwischen den gekreuzten Nicols verschieden gefärbt sind, aber man hat doch eine Methode, um diese Gleichartigkeit zu beweisen. Zerbricht man nämlich einen derartigen Zwillingskrystall vorsichtig in einige Fragmente, so dass von jeder Zwillingshälfte reine Stückchen vorkommen, und bringt man diese in einer Jodmethylenlösung zum Schweben, so zeigen beide dasselbe spezifische Gewicht und haben folglich genau die gleiche Zusammensetzung. Es kann dieses Mittel leider nicht gebraucht werden bei einem polysynthetisch verzwillingten Krystalle, da hier die Lamellierung meistens zu fein ist, um beim Zerschlagen reine Fragmente jeder Lamelle zu liefern.[1])

d) Als letzte Bedingung der Homogenität führe ich an, dass kein

---

[1]) Selbstverständlich taugen streng genommen Mischkrystalle, welche sogenannte optische Anomalien zeigen, auch nicht zur Untersuchung, da auch hier die Homogenität mangelhaft ist. Derartige Anomalien (sich im polarisierten Lichte nach Einschaltung eines Gypsblättchens vom Rot I. Ordnung durch Felderteilung verratend) kommen, wie aus den Untersuchungen von Brauns (Neues Jahrb. für Mineral. 1883, II. 102; 1885, I. 96) hervorgeht, oft bei isomorphen Mischungen vor, und auch ich habe sie bei Mischkrystallen von Kalium- und Thalliumalaun einige Male beobachtet, jedoch nur selten sehr deutlich.

Mischkrystall **isomorphe Überwachsungen**, d. h. einen schichtenweisen Aufbau unter dem Mikroskope zeigen darf. Es tritt diese Erscheinung besonders dann auf, wenn man kleine Quantitäten Lösung gebraucht, da die Flüssigkeit durch die Ausscheidung der Krystalle (wenn die zwei Salze einen grossen Unterschied in der Löslichkeit zeigen) sich rasch in ihrer Zusammensetzung ändert; wenn man also die ersten Krystalle nicht rasch herausnimmt, werden sie von Schichten einer anderen isomorphen Mischung umwachsen.

Derartige isomorphe Überwachsungen sind eigentlich Gemenge, welche zwischen mechanischen und isomorphen Gemischen die Mitte halten.

Man verstehe mich wohl: die Beseitigung derartiger geschichteter Krystalle geschieht besonders deshalb, weil solche krystallographisch parallel orientierte Umwachsungen auch bei zwei Körpern, welche nach meiner Ansicht durchaus nicht isomorph sind, z. B. Kalkspath und Natronsalpeter, auftreten können. Obwohl jedoch derartige Überwachsungen bei isomorphen Körpern (z. B. farbloser Kalialaun um violetten Chromalaun) sehr oft vorkommen, haben wir in solchen Fällen durchaus nicht die Sicherheit, es mit einer unzweifelhaft isomorphen Mischung zu thun zu haben.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass theoretisch eigentlich jeder Krystall, welcher aus einer Lösung zweier isomorpher Salze entsteht, einen derartigen schichtenförmigen Aufbau haben müsste, wenn die beiden Salze verschieden löslich sind; denn nach jeder Ausscheidung fester Substanz ändert sich die Lösung ein wenig. Es ist dies aber in Wirklichkeit durchaus nicht der Fall: Krystalle aus einer Lösung gleicher Teile Kalium- und Ammoniumsulfat, die sehr verschieden löslich sind, gaben kalireiche Krystalle, welche absolut homogen waren und keine Spur von Überwachsung zeigten, welche sich leicht im polarisiertem Lichte unter dem Mikroskope hätte verraten müssen. Erst nachdem sie längere Zeit in der Lösung geblieben waren, konnten optisch abweichende Schichten konstatiert werden. Es scheint also ein gewisses Bestreben nach Homogenität bei Krystallbildung zu herrschen, und es muss die Lösung erst eine ziemlich beträchtliche Änderung erlitten haben, ehe sich eine anders zusammengesetzte Schicht über die erste lagert. Es ist dies ein sehr glücklicher Umstand, denn sonst würde es kaum möglich sein, homogene Mischkrystalle zu erhalten und daran die physikalischen Gesetze des Isomorphismus zu studieren.

Auch bei Mineralien herrscht dies Streben nach Homogenität. Es kommen allerdings isomorphe Überwachsungen vor bei Feldspaten, Pyroxenen etc., aber viel weniger, als man erwarten würde. Homogene Mischungen sind viel häufiger.

Die Untersuchung der physikalischen Reinheit ist sehr einfach. Man braucht die Krystalle nur unter das Mikroskop zu bringen, wobei es sich empfiehlt, sie mit einer Flüssigkeit zu benetzen, damit die Helligkeit des Bildes erhöht werde. Ich habe hierzu immer Benzol gebraucht wegen seiner angenehmen Eigenschaft, dass es leicht verdampft und keinen Rückstand hinterlässt; man braucht nach der Untersuchung das Benzol nur von den Krystallen abzugiessen und letztere sich selbst zu überlassen; sie sind sehr rasch trocken und rein. (Überhaupt ist Benzol eine ausgezeichnete Flüssigkeit, um chemische Präparate, welche sich leicht in der Atmosphäre verändern, z. B. zerfliessliche oder verwitterbare Salze, aufzubewahren.)

Die mikroskopische Untersuchung der Reinheit der Krystalle wird in gewöhnlichem Lichte bei einer mässigen Vergrösserung, z. B. bei einer fünfzig- oder hundertfachen, begonnen. Es fallen hierbei sogleich die Luft- und Flüssigkeitseinschlüsse ins Auge.

Durch Anwendung des polarisierten Lichtes treten sodann die Aggregate und Viellinge hervor, da hierin die einzelnen Individuen wegen ihrer verschiedenen Lage eine andere Interferenzfarbe besitzen. Auch isomorphe Überwachsungen (insofern sie nicht regulär sind) verraten sich dadurch, dass der Krystall nicht einheitlich polarisiert, sondern die verschiedenen Schichten sich farbig voneinander abheben.

Ferner zeigt sich bei dieser Untersuchung, ob vielleicht Krystalle von Salzen abweichender Zusammensetzung auftreten, z. B. solche mit verschiedenem Krystallwassergehalt; es haben diese dann gewöhnlich ganz andere Krystallform und anderen optischen Charakter, z. B. verschiedene Doppelbrechung oder Auslöschungswinkel.

Im allgemeinen kann man als Regel gelten lassen, dass, wenn Substanzen optisch homogen sind, sie auch physikalisch und chemisch homogen sind. Da ich zu meinen Untersuchungen absolut homogene, isomorphe Mischkrystalle brauchte, so konnten nur Krystalle angewendet werden, welche vorher sich optisch homogen gezeigt hatten. Es wurde deshalb bei jedem Krystall vor der Untersuchung des spezifischen Gewichtes immer erst eine mikroskopische und optische Prüfung angestellt.

Es ist sehr schade, dass die obige Regel nicht für reguläre Krystalle gilt, da diese, wie bekannt, nicht auf polarisiertes Licht einwirken. Bei den Alaunen würde man z. B. isomorphe Überwachsungen nicht konstatieren können, es sei denn, dass die beiden Substanzen durch ihre eigene Farbe sich unterscheiden, wie z. B. Kalialaun und Chromalaun.

3. Eine weitere Bedingung, welcher das zu wählende Salzpaar genügen muss, ist die, dass die Differenz der spezifischen Gewichte beider Salze nicht zu gering sein darf, da man sonst auf den Vorteil der Frak-

tionierung verzichten muss. Ich habe nur solche Salzpaare gewählt, welche eine Differenz von mehr als 0·2 zeigten. Je grösser die Differenz ist, um so brauchbarer sind natürlich die Salzpaare, besonders weil sich das Gesetz zwischen chemischer Zusammensetzung und spezifischem Gewicht deutlicher zeigen wird. Es ist nicht sonderlich schwer, solche stark im spezifischen Gewicht abweichende isomorphe Salze aufzufinden. Ich brauche in dieser Beziehung nur hinzuweisen auf die Isomorphie der schweren Silber- und Thalliumsalze mit den leichten Alkalisalzen, der schweren Blei- und Baryumsalze mit den leichten Kalksalzen, der schweren Jodide mit den leichten Chloriden u. s. w.

Es ist aber diese grosse Zahl bedeutend zu verkleinern, wenn man sich, wie ich es that, als Aufgabe stellt, eine komplette Mischungsreihe von zwei isomorphen Salzen zu untersuchen. Es tritt in diesem Falle eine neue Bedingung auf, nämlich:

4. Das spezifische Gewicht des schwersten der beiden Salze eines isomorphen Paares muss kleiner sein als das des reinen Jodmethylens (spezifisches Gewicht = 3·3), da man bei schwereren Salzen die Methode des Schwebens in einer Flüssigkeit nicht mehr anwenden kann. Es fallen dadurch gerade die besten Salze, die schweren *Pb*-, *Ag*- und *Tl*-Salze weg, die sonst so ausgezeichnet zu diesem Zwecke brauchbar wären, und man muss sich mit geringeren Differenzen im spezifischen Gewichte begnügen.

Eine letzte Bedingung ist schliesslich:

5. Die chemische Analyse der isomorphen Mischkrystalle muss so genau und so einfach als möglich sein.

Abgesehen von dem Aufwand an Zeit, welchen die zahlreichen quantitativen Analysen der Mischkrystalle erfordern, sind überhaupt an derartige Analysen, wie ich sie auszuführen hatte, ganz andere Anforderungen zu stellen, als an die gewöhnlichen quantitativen Analysen. Der Hauptgrund liegt in der geringen Quantität Substanz, welche jedesmal zur Verfügung steht. Ich werde später zeigen, dass ich für jede Analyse meistens keine grössere Quantität als 50 mg zur Verfügung hatte, ja oft nur 20 bis 30 mg. Es ist einleuchtend, dass man, um bei so geringen Mengen die chemische Zusammensetzung zu ermitteln, die gewöhnlichen Trennungsmethoden mittelst Präzipitieren, Filtrieren, Glühen etc. nicht anwenden kann, da die hierbei entstehenden Fehler das Resultat viel zu viel beeinflussen würden; man kann nur direkte, einfache Methoden anwenden.

Quantitative Bestimmungen, bei welchen man das Präzipitat nicht glühen kann, sondern in einem gewogenen Filter wägen muss, wie z. B. $K_2PtCl_6$, sind hier gänzlich ausgeschlossen, da die Schwankungen des

Filtergewichts wegen Feuchtigkeitsanziehung viel zu stark auf das Gewicht der geringen Menge von Präzipitat einwirken würden.

Brauchbar, aber nicht empfehlenswert, sind Trennungen mittelst Präzipitationen, bei welchen man den Niederschlag sofort rein erhält. — Gänzlich unbrauchbar sind dagegen solche, bei welchen die Präzipitation in zwei Teile zerfällt, indem man die Lösung der ersten Fällung eindampfen muss.

Im allgemeinen sind Gewichtsanalysen, bei denen der Niederschlag in einem Filter geglüht werden muss, wegen der Schwankung der Filterasche bei der äusserst kleinen Menge geglühter Substanz nicht zu empfehlen.

Sehr zu empfehlen sind unter den Gewichtsanalysen solche, welche man durch einfaches Glühen des Salzes im Platintiegel ausführen kann. Diese Bestimmungen können selbst bei sehr kleinen Quantitäten noch äusserst scharf sein.

Viel empfehlenswerter als Gewichtsanalysen sind Massanalysen. Es eignen sich hierzu aber auch nur die einfachen und scharfen Titrirmethoden, wie z. B. die Eisenbestimmung mittelst $KMnO_4$-Lösung oder die Silberbestimmung mit $NaCl$-Lösung.

Indirekte Methoden sind im allgemeinen zu verwerfen; nur wenn die Molekulargewichte der beiden Salze sehr abweichen, und wenn man eine sehr einfache und scharfe Bestimmungsmethode anwenden kann, sind sie erlaubt.

Wie schwerwiegend die Genauigkeit der Analyse in unserem Falle ist, ergiebt sich daraus, dass der Gehalt an einem der beiden Bestandteile in Prozenten verlangt wird, während man meistens nur einen Teil, z. B. die Base oder die Säure dieses Bestandteiles bestimmt. Wenn man z. B. in Mischkrystallen von Zinksulfat und Magnesiumsulfat das Zink als $ZnO$ bestimmt und hierbei einen Fehler von $1\%$ macht, so ergiebt dies für den Gehalt an $ZnSO_4 + 7$ aq. einen Fehler von $4\%$.

Es ist nicht ganz leicht, aus dem Gebiet der anorganischen isomorphen Salze solche aufzufinden, welche allen oben erwähnten Anforderungen entsprechen.

Einige Salze, z. B. die Nitrate von Kalium und Ammonium, sind fast unbrauchbar wegen des enormen Reichtums an Mutterlaugeneinschlüssen. Es gelang mir nicht, eine Methode zu finden, um genügend homogene Krystalle dieser Nitrate darzustellen. Allerlei Versuche (Krystallisationen aus sauren, basischen oder alkoholischen Lösungen) gaben immer dieselben unbrauchbaren wasserreichen Krystalle.

Versuche mit anderen isomorphen Salzen scheiterten an der Unmög-

lichkeit, die chemische Analyse an kleinen Quantitäten mit genügender Schärfe auszuführen.

Andere sonst in dieser Hinsicht sehr brauchbare Gruppen hatten zu geringe Unterschiede im spezifischen Gewicht oder waren schwerer als 3·3.

Ich konnte schliesslich nach vielen Vorversuchen vorläufig nur zwei brauchbare Salzpaare auffinden, an welchen es mir gelang, das zu findende Gesetz mit genügender Genauigkeit festzustellen.

Es waren dies die Sulfate des Kaliums und Ammoniums und die Alaune des Kaliums und Thalliums. Obwohl die Mischkrystalle sich nicht ganz tadellos erwiesen (die der Sulfate waren fast nie ganz frei von Einschlüssen, und die Alaune sind bekanntlich regulär, also war die Kontrolle auf ihre Homogenität nicht ganz scharf), so waren diese Mängel nicht so gross, um die Untersuchung unmöglich zu machen.

---

Ehe ich mit der Beschreibung meiner Versuche anfange, sei es mir erlaubt, eine Frage zu behandeln, die für meine Arbeit von dem wesentlichsten Interesse ist, nämlich die Art und Weise, wie die chemische Zusammensetzung der Mischkrystalle auszudrücken ist.

Es kann dies auf dreierlei Art geschehen: in Gewichtsprozenten, in Volumprozenten und in Molekularprozenten des einen Bestandteiles.

Um zu sehen, welche von diesen drei Prozentarten für unseren Zweck die meisten Vorteile bietet, wollen wir versuchen, den Zusammenhang von spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung nach jeder dieser drei Methoden mathematisch auszudrücken und schliesslich diejenige Weise wählen, welche uns den einfachsten Ausdruck liefert.

Wir müssen hierbei allerdings von einer Voraussetzung ausgehen, welche erst später durch meine Versuche bewiesen werden wird, nämlich dass ein isomorpher Mischkrystall eine zwar innige, aber rein mechanische Mengung ist, so dass das spezifische Gewicht des Mischkrystalles das arithmetische Mittel aus dem spezifischen Gewichte der beiden Bestandteile ist. Jede Kontraktion, resp. Dilatation bei der Mischung ist also ausgeschlossen.

1. Die chemische Zusammensetzung ausgedrückt in Volumprozenten.

Gesetzt, der Mischkrystall enthält $a_v$ Volumprozente des einen Bestandteiles $B$ und $100 - a_v$ Volumprozente des anderen $A$; weiter sei $S$ das spezifische Gewicht des Mischkrystalles, $s_1$ und $s_2$ die spezifischen Gewichte von $A$ und $B$.

Es ist:

Gewicht des Mischkrystalles = Gewicht $A$ + Gewicht $B$, oder;

$$S \times 100 = s_1 (100 - a_v) + s_2 a_v,$$

also:
$$S = \frac{a_v s_2 + (100 - a_v) s_1}{100}. \qquad \text{(I)}$$

In dieser Gleichung sind $S$ und $a_v$ die Veränderlichen, $s_1$ und $s_2$ aber Konstanten. Schreiben wir dieselbe also in der Form

$$S = \frac{s_2 - s_1}{100} a_v + s_1,$$

so sieht man, dass dies eine gerade Linie darstellt.

2. Die chemische Zusammensetzung ausgedrückt in Gewichtsprozenten.

Gesetzt, der Mischkrystall besteht aus $a_g$ Gewichtsprozenten des Bestandteiles $B$, und aus $100 - a_g$ Gewichtsprozenten $A$, während wiederum $S$, $s_1$ und $s_2$ bezw. die spezifischen Gewichte des Mischkrystalles, von $A$ und von $B$ sind.

Es ist:

Volum des Mischkrystalles = Volum $A$ + Volum $B$, oder:

$$100 \times \frac{1}{S} = a_g \times \frac{1}{s_2} + (100 - a_g) \frac{1}{s_1},$$

also:
$$S = \frac{100}{\frac{a_g}{s_2} + \frac{100 - a_g}{s_1}}. \qquad \text{(II)}$$

Da auch hier $S$ und $a_g$ die Veränderlichen sind, können wir die obige Gleichung in der Form schreiben:

$$S = \frac{100\, s_1 s_2}{(s_1 - s_2)\, a_g + 100\, s_2},$$

oder:
$$(s_1 - s_2) S \cdot a_g + 100\, s_2 \cdot S - 100\, s_1 s_2 = 0.$$

Es ist dies eine Kurve des zweiten Grades und zwar eine Hyperbel.

3. Die chemische Zusammensetzung ausgedrückt in Molekularprozenten.

Gesetzt, der Mischkrystall besteht aus $a_m$ Molekularprozenten des einen Bestandteiles $B$ und $100 - a_m$ Molekularprozenten von $A$, während $M_1$ und $M_2$ die Molekulargewichte von $A$ und $B$ sind.

Wir haben:

Gewicht des Mischkrystalles = Gewicht $A$ + Gewicht $B$.

Da das Gewicht jedes Bestandteiles gleich ist dem Produkt aus der Zahl der Moleküle mal dem Molekulargewicht, so können wir das zweite Glied der Gleichung schreiben:

$$(100 - a_m) M_1 + a_m \cdot M_2.$$

Für das erste Glied der Gleichung (das Gewicht des Mischkrystalles) können wir auch setzen:

$$(\text{Volum von } A + \text{Volum von } B) \times S.$$

Das Volum jedes Bestandteiles ist aber gleich der Zahl seiner Moleküle mal dem Molekularvolum. Das erste Glied ist also:

$$\left\{(100 - a_m)\frac{M_1}{s_1} + a_m \frac{M_2}{s_2}\right\} S.$$

Die Gleichstellung des ersten und zweiten Gliedes giebt uns für das spezifische Gewicht des Mischkrystalles:

$$S = \frac{a_m M_2 + (100 - a_m) M_1}{a_m \frac{M_2}{s_2} + (100 - a_m)\frac{M_1}{s_1}}. \tag{III}$$

Auch hier sind wiederum $S$ und $a_m$ die Veränderlichen. Schreiben wir die Gleichung, indem wir der Einfachheit halber die Molekularvolumina $\frac{M_1}{s_1}$ und $\frac{M_2}{s_2}$, $P_1$ und $P_2$ nennen, in der Form:

$$(P_1 - P_2) S \cdot a_m - 100 P_1 S - (M_1 - M_2) a_m + 100 M_1 = 0,$$

so erkennt man hierin eine Gleichung des zweiten Grades und zwar wiederum eine Hyperbel.

Es ist somit einleuchtend, dass wir unter den drei Formeln (I), (II) und (III) die erste wählen, weil sie uns den einfachsten Ausdruck bietet. Wenn wir uns also des spezifischen Gewichtes bedienen, werden wir unbedingt am besten thun, die chemische Zusammensetzung in Volumprozenten auszudrücken.

Anstatt des spezifischen Gewichtes können wir auch das spezifische Volum $= \frac{1}{\text{spez. Gew.}}$ einführen, welche Ausdrucksweise oft den Vorteil der grösseren Übersichtlichkeit hat und jetzt vielfach angewendet wird.

Versuchen wir deshalb noch den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Volum und der chemischen Zusammensetzung bei isomorphen Mischungen zu finden.

Nennen wir das spezifische Volum des Mischkrystalles $V$ und das der beiden Bestandteile $A$ und $B$ $v_1$ und $v_2$, und drücken wir die chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ($a_g$ und $100 - a_g$) aus, so ist:

$$\text{Volum des Mischkrystalles} = \text{Volum } A + \text{Volum } B.$$

Jedes der drei Volumina ist gleich dem Gewicht $\times$ dem spezifischen Volum, also:

$$100 V = (100 - a_g) v_1 + a_g v_2,$$

deshalb:
$$V = \frac{a_g v_2 + (100 - a_g) v_1}{100},$$

oder:
$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_g + v_1. \quad \text{(IV)}$$

Diese Gleichung, worin $V$ und $a_g$ die Veränderlichen sind, stellt also eine gerade Linie vor.

Man hätte natürlich dieselbe Gleichung erhalten, wenn man in Formel (III) für $S$, $s_1$ und $s_2$ die Werte $\frac{1}{V}$, $\frac{1}{v_1}$ und $\frac{1}{v_2}$ substituiert hätte.

Drückt man die Zusammensetzung in Volum-, resp. Molekularprozenten aus, so bekommt man wiederum Gleichungen des zweiten Grades, die hier nicht weiter ausgerechnet werden sollen.

Es ist also deutlich, dass, wenn man sich der spezifischen Volumina bedient, man die chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ausdrücken muss.

Obwohl es also für die Einfachheit des mathematischen Ausdruckes und der graphischen Darstellung gleichgültig ist, ob man sich der spezifischen Gewichte und Volumprozente oder der spezifischen Volumina und Gewichtsprozente bedient, so habe ich vorgezogen, die beiden letzteren Grössen zu gebrauchen, da erstens der Begriff des spezifischen Volumens sich immer mehr in der physikalischen Chemie einbürgert und zweitens, weil die Ausdrucksweise der Zusammensetzung in Gewichtsprozenten gebräuchlicher ist, als diejenige in Volumprozenten.

---

### Untersuchung der isomorphen Reihe $K_2SO_4, (NH_4)_2SO_4$.

Wie ich schon früher gesagt habe, war mein Zweck, bei diesen Untersuchungen das Gesetz zu finden, welches zwischen dem spezifischen Gewichte eines isomorphen Gemisches und der prozentualen Zusammensetzung seiner beiden Bestandteile obwaltet.

Augenscheinlich ist nichts einfacher: man hat nur einen der Mischkrystalle, welche in einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze entstehen, herauszuheben, das spezifische Gewicht zu bestimmen und danach zu analysieren, und dies bei einer genügend grossen Zahl von Krystallen zu wiederholen.

So einfach wie die Sache scheint, so schwierig ist sie. Wenn man die gewöhnlichen Methoden der spezifischen Gewichtsbestimmung (z. B. die der hydrostatischen Wage) und der quantitativen Analyse anwendete, würde man zu den sonderbarsten Anomalien kommen.

Es sei mir erlaubt, in dieser Hinsicht auf ein Beispiel eines jedenfalls sehr gewissenhaften Forschers hinzuweisen. Soret in Genf[1]) findet für das spezifische Gewicht des reinen Thalliumalauns 2·257 und für das eines kalialaunhaltigen Thalliumalauns 2·292, während er bei reinem Kalialaun die Zahl 1·735 fand.

Weiter genügt ein Blick auf die stark abweichenden Zahlen des spezifischen Gewichtes eines Salzes, wie sie von verschiedenen Forschern angegeben sind, um einzusehen, dass das Gesetz nicht oder wenigstens nicht mit der erforderlichen Strenge zu finden ist, wenn man die bis jetzt gebrauchten Methoden anwendet.[2])

Die Hauptursache dieser Schwierigkeit ist die fast absolute Unmöglichkeit, Krystalle zu bekommen, welche frei von Einschlüssen sind. Ich habe schon früher gezeigt,[3]) wie schwierig dies bei reinen Salzen war und wie enorm deshalb die Zahlen der verschiedenen Forscher abweichen. Dasselbe ist der Fall bei isomorphen Mischkrystallen; unter dem Mikroskope zeigen diese immer zahlreiche Mutterlaugeneinschlüsse und oft Luftbläschen.

Wenn es uns gelänge, unter den Mischkrystallen solche auszusuchen, welche ganz homogen sind, wäre die Aufgabe gelöst. Aber dieses Durchmustern einer grossen Zahl Mischkrystalle unter dem Mikroskope ist für die meisten Salze wegen ihres Reichtums an Einschlüssen eine praktische Unmöglichkeit. Und leider hilft uns auch die Fraktionierung in Jodmethylen hier nichts; denn nur bei reinen Salzen können wir auf diese Weise die kompakten Krystalle isolieren, bei isomorphen Mischkrystallen führt diese Methode zu keinem Ergebnis, da natürlich ein Mischkrystall ohne Einschlüsse und reich an dem leichtesten der beiden Salze zu gleicher Zeit in der Flüssigkeit schwebt, wie ein anderer, der viele Einschlüsse enthält und reich an schwerem Salze ist.

Jetzt stehen wir vor der Frage: müssen wir wegen dieser höchst störenden Eigenschaft die Untersuchung aufgeben und auf die Auffindung des Zusammenhanges zwischen spezifischem Gewichte und chemischer Zusammensetzung isomorpher Gemische ganz verzichten?

Ich glaube nicht. — Ich meine, dass man diesen Zusammenhang sehr gut finden kann, wenn man nur von dem äussersten Grade der Genauig-

---

[1]) Archives des sciences physiques et naturelles de Genève 1883, 1884 und 1885. Refer. Zeitschr. f. Krystallogr. **11**, 197.

[2]) Auch Ostwald hebt in seinem Lehrbuch der Allgem. Chemie (**1**, 718) hervor, dass das spezifische Gewicht bei isomorphen Mischungen immer vernachlässigt wird.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 289.

keit absieht und sich mit einer geringeren, aber jedenfalls für diesen Zweck vollkommen genügenden, zufrieden giebt.

Ich werde versuchen, dies zu beweisen, ehe ich die eigentliche Beschreibung meiner Versuche anfange.

Eine äusserste Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung von Salzen mittelst Schwebung in schweren Flüssigkeiten verlangt eine Sicherheit der dritten Dezimale. Da aber z. B. bei Anwendung von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat das erstere Salz ein spezifisches Gewicht von 2·666 und das zweite ein solches von 1·774 besitzt, so haben wir hier eine Differenz von 892 Einheiten der dritten Dezimale. Vorläufig annehmend, was wirklich nach meinen Untersuchungen der Fall ist, dass zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung isomorpher Gemische das einfache Gesetz einer Proportionalität herrscht, so würden wir, wenn wir in beiden Eigenschaften einen gleichen Grad von Genauigkeit zu haben wünschen, was immer anzustreben ist, den Fehler von 0·1% sowohl in der spezifischen Gewichtsbestimmung, als auch in der Ermittelung der chemischen Zusammensetzung einhalten müssen. Denn für eine Differenz von 892 Einheiten der dritten Dezimale zwischen den spezifischen Gewichten der bei den Endglieder haben wir eine Differenz von 100% des einen Bestandteils, z. B. $(NH_4)_2SO_4$, deshalb für eine Differenz von 1 Einheit der dritten Dezimale im spezifischen Gewicht eine Differenz von $\frac{100}{892} = 0·112\% \, (NH_4)_2SO_4$.

Leider ist es uns wegen der äusserst geringen Substanzmenge, die uns jedesmal zur Verfügung steht, oft nicht möglich, bei der Analyse eine grössere Genauigkeit als ungefähr 1% des einen Bestandteils zu erreichen.

Es ist also ganz gerechtfertigt, auch in der spezifischen Gewichtsbestimmung der Mischkrystalle keine grössere Genauigkeit als 1%, das heisst also bis in die zweite Dezimale genau, zu verlangen.

Lässt man aber eine derartige Genauigkeit, welche also ungefähr 10 mal geringer ist als die äusserst erreichbare, zu, dann wird die Sache ganz anders.

Wie ich zeigen werde, ist es auf verschiedene Weise ganz gut möglich, das spezifische Gewicht nicht ganz reiner Mischkrystalle bis in die zweite Dezimale genau festzustellen, und es lässt sich das vorhin als unerreichbar erscheinende Ziel sehr gut mit einer genügenden Genauigkeit erreichen.

Die vorher erwähnte Bedingung der gleichen Genauigkeit in beiden Arten von Bestimmungen (des spezifischen Gewichts und der chemischen Zusammensetzung) bedarf wohl kaum des Beweises. Es ist einleuchtend, dass uns eine sehr scharfe spezifische Gewichtsbestimmung bei einer

mangelhaften Analyse nichts hilft. Der zu findende Zusammenhang, der sich in der graphischen Darstellung aussprechen muss, besitzt immer die Fehler der am wenigsten genau zu bestimmenden Eigenschaft. Die grosse Genauigkeit der anderen Eigenschaft ist vollkommen überflüssig und es würde uns deshalb in unserem speziellen Falle nichts genützt haben, wenn wir ganz homogene Mischkrystalle von $K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ gehabt hätten, denn wir könnten zwar ihr spezifisches Gewicht, aber nicht ihre chemische Zusammensetzung genauer bestimmen.

---

Ich werde jetzt zu der Beschreibung der von mir angewendeten Methode übergehen.

Um die für die Untersuchungen nötigen, möglichst tadellosen Mischkrystalle zu erhalten, ist es nötig, eine sehr grosse Zahl Mischkrystalle darzustellen, da man nur auf diese Weise einige genügend reine bekommen kann. Man muss also mit nicht zu geringen Quantitäten der Lösungen arbeiten.

Differieren die beiden isomorphen Salze wenig in ihrer Löslichkeit, so muss man verschieden zusammengesetzte Lösungen bereiten, damit man die verlangten Mischkrystalle bekommt. Ist das eine Salz viel löslicher als das andere, z. B. wie bei $K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$, so braucht dies nicht der Fall zu sein, denn es liefert eine Lösung von gleichen Teilen beider Salze erst kalireiche und nachher kaliarme Krystalle. Man thut aber auch in diesem Falle gut, zur Zeitersparung wenigstens 3 Lösungen, z. B. von 25%, 50% und 75% $K_2SO_4$, zu bereiten, da man sonst monatelang warten muss, ehe man die nötige Zahl Mischkrystalle zusammen hat.

Jeden Tag müssen die genügend grossen Krystalle mittelst einer Pinzette mit Platinspitze aus der Lösung herausgenommen, sorgfältig getrocknet und aufbewahrt werden. Nach einiger Zeit, z. B. in 1—4 Wochen, hat man eine genügende Zahl Mischkrystalle, um die Untersuchung beginnen zu können.

Ein Wort muss ich noch sagen über das bei diesen Untersuchungen sehr wichtige Trocknen der Krystalle. Die beste Methode ist, die Krystalle und zwar einen jeden für sich, aus der Lösung zu entfernen und sogleich mit reiner Leinwand abzutrocknen. Filtrierpapier hierzu zu gebrauchen, davon ist durchaus abzuraten, da sich dies nicht so dem Krystalle anschmiegt, wie Leinwand. Das sorgfältige Trocknen ist sehr wesentlich, da Mutterlaugereste Salzkrusten hinterlassen würden, welche die so dringend verlangte Homogenität der Krystalle beeinträchtigen würden. — Luftbeständige Krystalle, wie z. B. $K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ wer-

den am besten trocken in Präparatengläschen aufbewahrt; die verwitterbaren, z. B. $MgSO_4 + 7$ aq., in Benzol.

Es gelingt leider nicht immer, grosse brauchbare Mischkrystalle zu erhalten. Man muss sich dann, wie später gezeigt wird, mit einer grossen Zahl kleinerer begnügen. Es wäre aber unpraktisch, diese einzeln herauszunehmen und zu trocknen. Man giesst in diesem Falle die Lösung ab und bringt die Krystalle zur vorläufigen Trocknung zuerst auf einige Bogen Filtrierpapier, dann aber schnell auf einen grossen Leinwandlappen und reibt mit diesem die Krystalle so lange, bis sie an die Leinwand keine Feuchtigkeit mehr abgeben.

Eine letzte Trocknung im Uhrglas auf dem Wasserbade ist zu empfehlen, vorausgesetzt, dass hierdurch keine Zersetzung des Salzes stattfindet.

Hat man schliesslich die nötige Portion Mischkrystalle zusammen, so ist es die erste Aufgabe, diese nach dem spezifischen Gewichte zu trennen und zwar in zehn Portionen, welche ein gleiches Intervall im spezifischen Gewichte zeigen. Da der Unterschied im spezifischen Gewicht von reinem $K_2SO_4$ und reinem $(NH_4)_2SO_4$ 0·89 beträgt, so müssen die Intervalle $\frac{0 \cdot 89}{10} = 0 \cdot 09$ sein. Man trägt also die ganze Menge Mischkrystalle in Jodmethylen ein, das sich im Scheidetrichter befindet, verdünnt mit Benzol bis zum spezifischen Gewicht $2 \cdot 666 - 0 \cdot 09 = 2 \cdot 58$. Die hierbei präzipitierten Krystalle werden abgezapft, mit Benzol gereinigt und separat aufbewahrt. Nachher verdünnt man bis $2 \cdot 58 - 0 \cdot 09 = 2 \cdot 49$, wobei die zweite Portion niederfällt, etc.

Es ist hierbei keineswegs erforderlich, das spezifische Gewicht scharf zu bestimmen; im Gegenteil, man bestimmt es möglichst schnell ohne Vorsichtsmassregeln und wägt nur bis in Centigramme. Es ist für unseren Zweck vollständig genügend, wenn die Intervalle nur annähernd genau sind, solche z. B. von 0·08 und 0·10 sind auch erlaubt.

Die letzte Gruppe hat die Grenzen 1·77 — 1·86; was leichter ist als 1·77 (dies ist das spezifische Gewicht des reinen $(NH_4)_2SO_4$), wird als ganz untaugliches Material einfach weggeworfen, da diese Partie Mischkrystalle enthält, welche an Einschlüssen, besonders Luftbläschen, sehr reich sind. Die beträchtliche Menge dieser auf Jodmethylen vom spezifischen Gewicht 1·77 schwimmenden Krystalle giebt uns zugleich eine Idee von der grossen Zahl unreiner Krystalle.

Jede der 10 Portionen besteht aber grösstenteils aus ganz unreinen Krystallen, und wir können zufrieden sein, wenn wir nur in jeder ein oder zwei reine und zur Untersuchung brauchbare Krystalle vorfinden. Es ist also jetzt unsere Aufgabe diese zu isolieren.

Wie schon vorher gesagt, kann dies nicht durch Fraktionieren geschehen; es müssen also in jeder der 10 Portionen die Krystalle durchmustert werden. Ohne weitere Umstände kann man die mit dem blossen Auge oder nötigenfalls mit der Lupe allzu trübe befundenen Krystalle wegwerfen. Die übrigen bestehen teilweise aus grossen, d. h. solchen von 2—5 Millimeter Durchmesser, teilweise aus kleinen Krystallen. Man bringt die grossen Krystalle in einem Uhrglase mit Benzol unter das Mikroskop. Bisweilen gelingt es dann, ein oder zwei reine zu finden; diese werden zur Seite gelegt.

Zuweilen findet man aber keinen einzigen einschlussfreien Krystall. Man trifft unter den unreinen vielleicht einige an, welche eine reine Partie besitzen, d. h. nur an einer Seite Einschlüsse enthalten. Man zerbricht einen derartigen Krystall durch vorsichtiges Zerschlagen mit einem Pistille von Achat auf einer Glasplatte in 2 oder 3 Fragmente, bringt die erhaltenen Stücke wiederum in Benzol unter das Mikroskop und sieht zu, ob ein ganz reines Stückchen dabei ist, welches dann auch zur Untersuchung gebraucht werden kann, falls es nicht zu klein ist, was leider meistens der Fall.

Im allgemeinen wird man finden, dass es äusserst schwierig ist, sich eine genügende Menge ganz reines Material zu verschaffen. Wie früher gesagt, genügt aber auch ein weniger reines, sofern es im spezifischen Gewicht nicht mehr als um eine Einheit der zweiten Dezimale vom ganz reinen differiert.

Es ist aber jedenfalls etwas sehr schwieriges, bei der mikroskopischen Untersuchung zu schätzen, wie weit die Verunreinigung der Mischkrystalle gehen darf, damit sie noch brauchbar sind. Es kommen jedoch Fälle vor, in denen man sich helfen kann. Findet man z. B. einen der grossen Krystalle, der zwar optisch homogen ist, aber einige Einschlüsse hat, so zerbricht man diesen in Fragmente und sieht unter dem Mikroskope nach, ob sich ein ganz reines Stückchen darunter befindet. Wenn dies der Fall ist, bringt man die Fragmente in Jodmethylen und bestimmt das spezifische Gewicht der schwersten (reinsten) und der leichtesten (unreinsten); findet man, dass die Differenz z. B. nur 5 Einheiten der dritten Dezimale beträgt, so sammelt man alle Fragmente des Krystalls, nimmt das mittlere spezifische Gewicht als das richtige an und analysiert die Fragmente zusammen.

Es ist dies zugleich eine Übung im Schätzen der zulässigen Verunreinigungen unter dem Mikroskope.

Dass man zuweilen nicht zu ängstlich zu sein braucht, zeigt übrigens auch die Berechnung. Das spezifische Gewicht einer gesättigten Lösung

von $K_2SO_4$ beträgt bei 15° 1·077; es kann also ein Krystall von Kaliumsulfat bis 0·6% seines Volumens an Mutterlauge enthalten, ehe das spezifische Gewicht sich um eine Einheit der zweiten Dezimale ändert. Da aber 0·6% Mutterlaugeeinschlüsse unter dem Mikroskope schon sehr auffallend bemerkbar sind, so macht man also keinen Fehler, wenn man die schwach verunreinigten Krystalle als brauchbar annimmt. — Viel schädlicher sind natürlich Luftbläschen, da diese das spezifische Gewicht viel stärker beeinflussen als Mutterlaugeeinschlüsse; schon 0·3 Volumenprozente an Luftbläschen verursachen eine Differenz von 0·01 im spezifischen Gewicht. Glücklicherweise springen diese unter dem Mikroskope leicht ins Auge durch ihre breiten, dunklen Ränder, eine Folge der grossen Differenz in den Brechungsexponenten von Luft und fester oder flüssiger Materie. Man wird sie deshalb wohl nie mit den zart umrandeten Flüssigkeitseinschlüssen verwechseln.

Das Vorhergehende bezieht sich auf die grösseren Mischkrystalle. Leider gelingt es oft nicht, in jeder Gruppe genügend reine Individuen zu finden. Man muss sich dann mit den kleinen Krystallen behelfen, also mit solchen unter 1 Millimeter. Sie haben zwar den Vorteil, dass sie meistens viel reiner sind als die grösseren, aber ein Krystall hat meist viel zu geringes Gewicht, um allein zu einer chemischen Analyse brauchbar zu sein. Man muss also, um die zur Analyse nötige Quantität, wenigstens 20—30 Milligramm, zu erhalten, eine grössere Zahl von kleinen, reinen Krystallen, z. B. 4 oder 5, mit gleichem spezifischen Gewicht haben. Um diese zu erhalten, könnte man erst alle reinen Kryställchen aus der Portion unter dem Mikroskope aussuchen und schliesslich mittelst Fraktionierung eine genügende Zahl solcher mit gleichem spezifischen Gewicht abtrennen.

Es würde dies aber eine äusserst zeitraubende Arbeit sein. Viel besser thut man, die Reihenfolge der beiden Operationen umzukehren, also mit der Fraktionierung anzufangen. Man bringt deshalb die ganze Portion, welche also nur aus kleinen Mischkrystallen besteht, da vorausgesetzt wird, dass man die grösseren Krystalle schon alle herausgenommen und untersucht hat, in Jodmethylen und versucht mittelst Verdünnung mit Benzol die ganze Gruppe, deren Extreme, wie früher gesagt, um 0·09 differieren, in einige, z. B. 10, kleinere Portionen zu spalten, deren spezifische Gewichte in Intervallen von 0·009 oder rund 0·01 abnehmen. Es ist dies gerade die Genauigkeitsgrenze, welche bei unseren Untersuchungen des Isomorphismus verlangt wird. Waren die kleinen Mischkrystalle ganz rein, dann könnte man jede der letzteren Portionen analysieren und das mittlere spezifische Gewicht der Portion als das richtige annehmen.

So einfach ist die Sache aber leider nicht, denn auch unter den kleinen Krystallen sind die unreinen zahlreich vertreten, und man muss also wiederum die Krystalle einer kleinen Portion unter das Mikroskop bringen und die reinen heraussuchen. Es ist durchaus nicht nötig, jede kleine Portion in dieser Weise zu behandeln, weil man nur eine Analyse von Krystallen aus jeder grossen Portion zu machen hat. Man wählt also diejenige der kleinen Portionen, welche an Krystallen am reichsten ist, da man hierbei die meiste Gelegenheit hat, die nötigen reinen zu finden. Man bestimmt von diesen reinen noch einmal ganz genau in Jodmethylen das spezifische Gewicht der schwersten und der leichtesten; differieren diese beiden spezifischen Gewichte nicht mehr als 0·01, dann können die reinen Krystalle zusammen analysiert werden.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass es noch eine Methode giebt, um aus grossen Krystallen, auch wenn sie nicht genügend rein sind, zur Untersuchung brauchbares Material zu erhalten. Man wählt alle grossen, unreinen Krystalle der Portion aus und bringt sie in Jodmethylen. Man verdünnt vorsichtig durch langsames Zutropfen von Benzol; es präzipitieren bei jeder Verdünnung einige Krystalle. Man beobachtet sodann, bei welcher Verdünnung die meisten niederfallen und zapft diese ab; unter diesen hat man eine ziemlich grosse Zahl, z. B. 10—20, unreine, grosse Mischkrystalle, deren spezifisches Gewicht nicht zu weit differiert. Alle diese werden vorsichtig zu kleinen Fragmenten (von $^1/_4$—$^1/_2$ mm.), aber nicht zu feinem Grus zerbrochen und diese alle wiederum in Jodmethylen gebracht.

Man wird hierdurch finden, dass die Grenzen des spezifischen Gewichtes bedeutend weiter auseinandergehen als früher; es ist dies auch ganz natürlich, denn jeder Krystall ist beim Zerkleinern in reine und einschlussreiche Fragmente getrennt worden. Selbstverständlich sind die ersteren die schwersten und also im schwersten Teile enthalten. Von der ganzen Portion Fragmente braucht man also bloss den schwersten Teil abzuzapfen, wobei die Grenzen des spezifischen Gewichts natürlich wiederum höchstens um 0·009 differieren dürfen. Man kann jetzt diesen schweren Teil, der meistens eine ziemlich beträchtliche Quantität bildet, analysieren. Vorher thut man gut, ihn schnell unter dem Mikroskope zu prüfen und einige einschlussreiche Fragmente zu entfernen. — Diese ganze Methode basiert auf der Voraussetzung, dass die Einschlüsse ungleichmässig im Krystalle verteilt sind; sobald die Mischkrystalle eine gleichmässige Trübung durch Einschlüsse aufweisen, sind sie ganz unbrauchbar. — Es ist diese Methode zwar einigermassen kompliziert, sie hat aber den grossen Vorteil, dass man bei ihrer Anwendung meistens eine bedeutend grössere

Menge zur chemischen Analyse brauchbares Material bekommt als bei einer der anderen Methoden.

Es sei hier noch erwähnt, dass von einer Zerkleinerung der Krystalle durch Dekrepitation, obwohl uns dies ganz einschlussfreie Fragmente liefern würde, sehr abzuraten ist, da hierbei gewöhnlich eine energische Änderung der Molekularstruktur auftritt, welche sehr wahrscheinlich immer mit einer Änderung des spezifischen Gewichtes verbunden ist. So ändern sich bekanntlich viele Körper durch Erhitzen bleibend in ihre dimorphe Modifikation (Aragonit in Kalkspat, Zinkblende in Wurtzit, trikliner Feldspat in monoklinen). Nach Mallard wird auch $K_2SO_4$ durch Erhitzen in ein Aggregat von dünnen Zwillingslamellen umgewandelt.

Ich habe deshalb bei meiner Untersuchung über isomorphe Mischkrystalle ganz abgesehen von einer Zerkleinerung der Krystalle mittelst Dekrepitieren und dies immer nur in der Kälte mittelst Zertrümmerung bewirkt.

Wohl aber benutzte ich das Dekrepitieren bei der chemischen Untersuchung, also nach der Bestimmung des spezifischen Gewichts. Es liess sich aus dem Gewichtsverlust nach dem Zerspringen der Krystalle, welcher immer nur höchstens einige Zehntelmilligramm betrug, sogar einigermassen die Reinheit derselben beurteilen. Es konnte dies Dekrepitieren ohne Gefahr vor Verlust stattfinden, da die Temperatur, bei welcher sich $(NH_4)_2SO_4$ verflüchtigt, bedeutend höher liegt.

Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, dass mit der mikroskopischen Prüfung der Mischkrystalle immer auch eine optische verbunden war; nur die Krystalle, welche im polarisierten Lichte eine einheitliche Farbe zeigten, wurden zur chemischen Analyse zugelassen; alle nicht optisch homogenen, wenn sie auch in betreff der Einschlüsse tadellos waren, wurden nicht gebraucht. Nur Zwillingskrystalle, die, wie gesagt, bei $K_2SO_4$ sehr oft vorkommen, wurden nicht ausgeschlossen.

---

Die chemische Untersuchung der Mischkrystalle, von denen das spezifische Gewicht ermittelt war, war die denkbar einfachste; es wurde das $(NH_4)_2SO_4$ aus der Mischung mittelst Hitze vertrieben und reines $K_2SO_4$ blieb zurück.

Es hat diese Methode ausser ihrer Einfachheit und Schärfe noch den Vorteil, dass man hier gleichzeitig den einen Bestandteil des Gemisches bestimmt und nicht, wie es meistens der Fall ist, nur die Base oder die Säure, wie es z. B. der Fall wäre, wenn man das Kalium als Kaliumpla-

tinchlorid bestimmen wollte, wodurch der Fehler bedeutend grösser sein würde.

Die auf ihr spezifisches Gewicht untersuchten Mischkrystalle wurden nach ihrer Entfernung aus dem Jodmethylen mit Benzol abgespült, was sorgfältig geschehen muss, da Verunreinigungen mit der schweren Flüssigkeit enorme Fehler in der Analyse verursachen würden. Wie schon früher erwähnt,[1]) verrät diese sich sehr leicht durch ihre rote Farbe. Die trocknen Krystalle werden dann gewogen.

Was diese Wägungen anbetrifft, so müssen sie, da das Gewicht der zu analysierenden Substanzen meistens nur 20—50 Milligramm beträgt, mit der äusserst erreichbaren Sorgfältigkeit angestellt werden. Es ergaben sich folgende Vorsichtsmassregeln, die vielleicht bei einer gewöhnlichen Analyse als übertrieben betrachtet werden könnten, welche aber hier von der grössten Wichtigkeit sind.

Der Platintiegel wurde vor jedem Versuche geglüht und erst dann gewogen, da der Unterschied zwischen einem gut und einem nicht ausgeglühten Tiegel bisweilen einige Zehntelmilligramm betragen kann.

Nachdem die Kryställchen im Tiegel gewogen waren, wurde der Tiegel äusserst vorsichtig bei aufgelegtem Deckel mit einer ganz kleinen Flamme erhitzt, bis die Krystalle dekrepitierten. Es wurde danach der Tiegel wiederum gewogen und der Gewichtsverlust, der meistens nur äusserst gering war, bestimmt.

Es wird jetzt die ganz trockne Substanz stark erhitzt mittelst einer Spiritus- oder Gasflamme, aber nur bis zur Rotglut, und das Glühen einige Minuten fortgesetzt. Nach Abkühlung und Wägung erhitzt man noch einmal, jetzt aber längere Zeit, z. B. eine Viertelstunde lang, und wägt wiederum. Bekommt man eine grössere Differenz als ein paar Zehntelmilligramm, so wiederholt man das Glühen noch eine Viertelstunde lang. Es ist dies aber sehr oft unnötig.

Stärkere Erhitzung, z. B. bis zur Weissglut über dem Gasgebläse, ist ganz unnötig, ja selbst gefährlich wegen der möglichen Verdampfung von $K_2SO_4$ bei dieser Temperatur.

Um die Genauigkeit der Analyse einigermassen beurteilen zu können, habe ich abgewogene Mengen der beiden Sulfate analysiert. Da die später zur Disposition stehende Substanzmenge im Mittel ungefähr 50 Milligramm beträgt, wurde auch nur diese Quantität bei den Vorversuchen angewendet. Weiter wurde das Mengenverhältnis der beiden Salze sehr variiert, um zu sehen, ob der Fehler auch eine Funktion von der Zusam-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 300.

mensetzung sei. Das Kaliumsulfat liess sich natürlich äusserst rein abwägen, da es chemisch rein dargestellt war und durch Dekrepitieren von eingeschlossenem Wasser befreit werden konnte. Beim Ammoniumsulfat war dies leider nicht der Fall, da die Zersetzungstemperatur dieses Salzes zwar höher liegt als die der Dekrepitation, aber doch nicht hoch genug, als dass keine Gefahr für Substanzverlust vorhanden wäre. Es wurden also nur möglichst reine $(NH_4)_2SO_4$-Krystalle angewendet, die vorher auf einem Uhrglase bei 100° scharf getrocknet worden waren.

Die Vorversuche waren die folgenden drei:

I) Gewicht von $K_2SO_4$ (dekrepitiert) 0·0426 g
„ „ $(NH_4)_2SO_4$ (scharf getrocknet) 0·0027 g
Glühverlust nach kurzem Glühen 0·0021 g
„ „ längerem „ 0·0030 g
„ „ nochmaligem „ 0·0029 g

Die direkte Abwägung ergab also $\frac{27}{453} \cdot 100 = 5 \cdot 96$ Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$,

dagegen ergab die Analyse $\frac{29}{453} \cdot 100 = 6 \cdot 40$ „ „ „

der Fehler beträgt daher 0·44 Proz. $(NH_4)_2SO_4$.

II) Gewicht von $K_2SO_4$ (dekrepitiert) 0·0252 g
„ „ $(NH_4)_2SO_4$ (scharf getrocknet) 0·0228 g
Glühverlust nach kurzem Glühen 0·0211 g
„ „ längerem „ 0·0228 g
„ „ nochmaligem „ 0·0229 g

Die direkte Abwägung ergab also $\frac{228}{480} \cdot 100 = 47 \cdot 50$ Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$,

dagegen ergab die Analyse $\frac{229}{480} \cdot 100 = 47 \cdot 71$ „ „ „

der Fehler beträgt daher 0·21 Proz. $(NH_4)_2SO_4$.

III) Gewicht von $K_2SO_4$ (dekrepitiert) 0·0048 g
„ „ $(NH_4)_2SO_4$ (scharf getrocknet) 0·0422 g
Glühverlust nach langem Glühen 0·0423 g
„ „ nochmaligem „ 0·0423 g

Die direkte Abwägung ergab also $\frac{422}{470} \cdot 100 = 89 \cdot 78$ Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$,

dagegen ergab die Analyse $\frac{423}{470} \cdot 100 = 90 \cdot 00$ „ „ „

der Fehler beträgt daher 0·22 Proz. $(NH_4)_2SO_4$.

Aus diesen Daten ersehen wir, dass der Fehler, der ganz unabhängig von der Zusammensetzung der Mischkrystalle zu sein scheint, nur 0·2% bis 0·4% beträgt. Nur in den Fällen, wo weniger als 50 mg Substanz zur Analyse angewendet wurden, möchte er etwas grösser sein, aber

jedenfalls kann man 0·5 % bis 1 % als den grösstmöglichen Fehler bei den Analysen betrachten.

Weiter unten sind die Zahlen der zehn von mir auf ihr spezifisches Gewicht und ihre chemische Zusammensetzung untersuchten Mischkrystalle angeführt. — Wenn dabei nur die Resultate angegeben werden, so scheint es doch zweckmässig, auch ein Beispiel der Beobachtungen und Berechnungen ausführlicher zu besprechen; dafür sei Nr. 8 gewählt.

Bei der Fraktionierung einiger Mischkrystalle fand ich, dass zwischen den nicht sehr abweichenden Grenzwerten der spezifischen Gewichte 2·184 und 2·160 eine ziemlich ansehnliche Menge Krystalle niederfielen. Sie wurden separat abgezapft, jeder Krystall in 2 bis 3 Stückchen zerbrochen und die Fragmente, wie auf S. 517 angegeben, wiederum in Jodmethylen behandelt. Wie zu erwarten war, gingen die Grenzen des spezifischen Gewichts jetzt viel weiter auseinander; es wurde nur der schwerste Teil, der zwischen 2·191 und 2·183 gelegen war, abgezapft, mikroskopisch von den unreinen Fragmenten befreit und analysiert. Als beobachtetes spezifisches Gewicht können wir also das Mittel 2·187 annehmen.

Die chemische Analyse ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gewicht des Platintiegels | | | 20·1301 g |
| „ „ „ | + Mischkrystall | | 20·1535 g |
| „ „ „ | + „ | (dekrepitiert) | 20·1533 g |
| „ „ „ | + „ | (geglüht) | 20·1439 g |
| „ „ „ | + „ | (nochmals geglüht) | 20·1434 g |
| „ „ „ | + „ | ( „ „ ) | 20·1434 g |

Berechnung:

$$20{\cdot}1533 - 20{\cdot}1301 = 0{\cdot}0232\,\mathrm{g}\ (K, Am)_2SO_4$$
$$20{\cdot}1533 - 20{\cdot}1434 = 0{\cdot}0099\,\mathrm{g}\ Am_2SO_4.$$

Die Zusammensetzung ist also 13·3 mg $K_2SO_4$ + 9·9 mg $(NH_4)_2SO_4$ = 23·2 mg Mischkrystall. Hieraus ergiebt sich eine Zusammensetzung von 42·67 Gewichtsprozent $(NH_4)_2SO_4$. Nimmt man für Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat die spezifischen Gewichte 2·666 und 1·774, bezw. die spezifischen Volumina 0·3751 und 0·5637 an, so erhält man durch Berechnung nach der Formel (II), resp. (IV) (S. 508, 510) ein spezifisches Gewicht $s = 2{\cdot}195$, resp. ein spezifisches Volumen 0·4556.

Gefunden wurde das spezifische Gewicht 2·187, resp. das spezifische Volumen 0·4572. Der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Gewichten beträgt also 0·008 und der zwischen den beiden spezifischen Volumina 0·0016, was jedenfalls unter Berücksichtigung der nicht grossen zu Gebote stehenden Substanzmenge kein schlechtes Resultat genannt werden kann.

Die verschiedenen spezifischen Gewichtsbestimmungen und Analysen folgen nunmehr. Ich muss hierbei bemerken, dass zwar die Intervalle zwischen ihnen nicht gleich sind, da einige Mischkrystalle sich in ihrer Zusammensetzung zu ähnlich sind, während andere vielleicht etwas zu weit voneinander abweichen. Eine Vermehrung der Anzahl Beobachtungen erschien mir jedoch überflüssig, da der angestrebte Zweck durch die vorhandene Beobachtung genügend erreicht ist.

1) Bestimmung des spez. Gew. 2·574; spez. Vol. = 0·3885; bei 23°.
Gewicht des Krystalls = 0·0110 g.
Glühverlust = 0·0006 g, „ = 0·0006 g } im Mittel 0·0006 g.
Zusammensetzung des Mischkrystalls 5·45 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·594; spez. Vol = 0·3855.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·020; beim spez. Vol. = + 0·0030.

2) Bestimmung des spez. Gew. 2·578; spez. Vol. = 0·3879; bei 20½°.
Gewicht des Krystalls = 0·0096 g.
Glühverlust = 0·0008 g, „ = 0·0007 g } im Mittel 0·0008 g.
Also enthält der Mischkrystall 8·33 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·560; spez. Vol. = 0·3906.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·018; beim spez. Vol. = — 0·0027.

3) Bestimmung des spez. Gew. 2·474; spez. Vol. = 0·4042; bei 20°.
Gewicht der Krystalle = 0·0153 g.
Glühverlust = 0·0023 g, „ = 0·0022 g } im Mittel 0·0023 g.
Also enthalten die Krystalle 15·03 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·477; spez. Vol. = 0·4037.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·003; beim spez. Vol. = + 0·0005.

4) Bestimmung des spez. Gew. 2·449, „ „ „ „ 2·453 } spez. Gew. im Mittel 2·451; spez. Vol. = 0·4080; bei 20°.
Gewicht der Krystalle = 0·0374 g.
Glühverlust = 0·0069 g, „ = 0·0069 g } im Mittel 0·0069 g.
Also enthalten die Krystalle 18·45 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·440; spez. Vol. = 0·4098.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·011; beim spez. Vol. = 0·0018.

5) Bestimmung des spez. Gew. 2·433, „ „ „ „ 2·431 } spez. Gew. im Mittel 2·432; spez. Vol. = 0·4112; bei 20½°.
Gewicht des Krystalle 0·0545 g.
Glühverlust 0·0112 g, „ 0·0111 g } im Mittel 0·0112 g.

Also enthalten die Krystalle 20·55 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·417; spez. Vol. = 0·4138.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·015; beim spez. Vol. = — 0·0026.

6) Bestimmung des spez. Gew. 2·350 | spez. Gew. im Mittel 2·342;
„ „ „ „ 2·335 | spez. Vol. = 0·4270; bei 21°.
Gewicht der Krystalle = 0·0272 g.
Glühverlust = 0·0071 g | im Mittel 0·0072 g.
„ = 0·0072 g |
Also enthalten die Krystalle 26·47 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·353; spez. Vol. = 0·4250.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·011; beim spez. Vol. = + 0·0020.

7) Bestimmung des spez. Gew. 2·334 | spez. Gew. im Mittel 2·323;
„ „ „ „ 2·312 | spez. Vol. = 0·4305; bei 19°.
Gewicht der Krystalle = 0·0314 g.
Glühverlust = 0·0092 g | im Mittel 0·0092 g.
„ = 0·0092 g |
Also enthalten die Krystalle 29·30 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·322; spez. Vol. = 0·4307.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·001; beim spez. Vol. = — 0·0002.

8) Bestimmung des spez. Gew. 2·191 | spez. Gew. im Mittel 2·187;
„ „ „ „ 2·183 | spez. Vol. = 0·4572; bei 22½°.
Gewicht der Krystalle = 0·0232 g.
Glühverlust = 0·0099 g | im Mittel 0·0099 g.
„ = 0·0099 g |
Also enthalten die Krystalle 42·67 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·195; spez. Vol. 0·4556.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·008; beim spez. Vol. = + 0·0016.

9) Bestimmung des spez. Gew. 2·012 | spez. Gew. im Mittel 2·004;
„ „ „ „ 1·995 | spez. Vol. = 0·4990; bei 20½°.
Gewicht der Krystalle = 0·0418 g.
Glühverlust = 0·0274 g | im Mittel 0·0274 g.
„ = 0·0274 g |
Also enthalten die Krystalle 65·55 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 2·005; spez. Vol. = 0·4988.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·001; beim spez. Vol. = + 0·0002.

10) Bestimmung des spez. Gew. 1·885 | spez. Gew. im Mittel 1·883;
„ „ „ „ 1·880 | spez. Vol. = 0·5311; bei 20°.
Gewicht der Krystalle = 0·0920 g.
Glühverlust = 0·0768 g | im Mittel 0·0767 g.
„ = 0·0767 g |
Also enthalten die Krystalle 83·37 Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$.
Berechnetes spez. Gew. 1·878; spez. Vol. = 0·5324.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·005; beim spez. Vol. = — 0·0013.

Es muss noch bemerkt werden, dass überall da, wo zwei Zahlen für das spezifische Gewicht angegeben sind, diese nicht für einen einzigen Krystall gelten, sondern die beiden Grenzwerte einer Gruppe von Krystallen oder Krystallfragmenten sind. Wo nur eine Zahl für das spezifische Gewicht angegeben ist, wurde nur ein Krystall oder zwei mit gleichem spezifischen Gewichte gebraucht; es ist jedoch diese eine Zahl wiederum das Mittel aus zwei oder drei Bestimmungen, welche, weil sie meistens nur um eine Einheit der dritten Dezimale differierten, hier nicht besonders angegeben sind.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate übersichtlich zusammengestellt.

| Nr. | Zusammensetzung in Gew. Proz. $(NH_4)_2SO_4$ | Spez. Gew. berechnet | Spez. Gew. gefunden | Differenz | Spez. Vol. berechnet | Spez. Vol. gefunden | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5·45 | 2·594 | 2·574 | — 0·020 | 0·3855 | 0·3885 | + 0·0030 |
| 2 | 8·33 | 2·560 | 2·578 | + 0·018 | 0·3906 | 0·3879 | — 0·0027 |
| 3 | 15·03 | 2·477 | 2·474 | — 0·003 | 0·4037 | 0·4042 | + 0·0005 |
| 4 | 18·45 | 2·440 | 2·451 | + 0·011 | 0·4098 | 0·4080 | — 0·0018 |
| 5 | 20·55 | 2·417 | 2·432 | + 0·015 | 0·4138 | 0·4112 | — 0·0026 |
| 6 | 26·47 | 2·353 | 2·342 | — 0·011 | 0·4250 | 0·4270 | + 0·0020 |
| 7 | 29·30 | 2·322 | 2·323 | + 0·001 | 0·4307 | 0·4305 | — 0·0002 |
| 8 | 42·67 | 2·195 | 2·187 | — 0·008 | 0·4556 | 0·4572 | + 0·0016 |
| 9 | 65·35 | 2·005 | 2·004 | — 0·001 | 0·4988 | 0·4990 | + 0·0002 |
| 10 | 83·37 | 1·878 | 1·883 | + 0·005 | 0·5324 | 0·5311 | — 0·0013 |

Auf Fig. 1 sind die in vorstehender Tabelle enthaltenen Beobachtungen graphisch dargestellt, indem die Gewichtsprozente $(NH_4)_2SO_4$ als Abscissen und die spezifischen Volumina als Ordinaten eingetragen sind.

Wie man sieht, ist die Proportionalität zwischen beiden bewiesen. Die Abweichungen sind nicht gross und teils positiv, teils negativ. Eine Ausnahme machen die beiden ersten Bestimmungen, welche ziemlich grosse Abweichungen aufweisen. Es ist dies wahrscheinlich der sehr geringen Quantität Substanz zuzuschreiben, welche zur Analyse gebraucht wurde (11·0 und 9·6 mg).

---

**Untersuchung der isomorphen Reihe: Kaliumalaun — Thalliumalaun.**

Bei dieser isomorphen Gruppe hat man ganz andere Umstände zu berücksichtigen als bei der vorigen. So schwierig es war, bei Kaliumammoniumsulfat einschlussfreie oder -arme Mischkrystalle zu bekommen, so

leicht erhält man ganz tadellose Oktaëder der beiden Alaune von 50 bis 100 mg.

In dieser Hinsicht ist man also sehr im Vorteil; ein grosser Nachteil besteht aber darin, dass man nicht, wie bei der vorigen Gruppe, den einen Bestandteil beim Analysieren ganz bestimmen kann, sondern sich mit einer indirekten Analyse behelfen muss. Könnte man also keine grösseren, reinen Mischkrystalle bekommen, als bei der vorigen Gruppe, so würde die ganze Untersuchung des Isomorphismus dieser Gruppe unmöglich. Glücklicherweise wird der Nachteil der ungenauen Analyse durch den Vorteil der grösseren Mischkrystalle kompensiert.

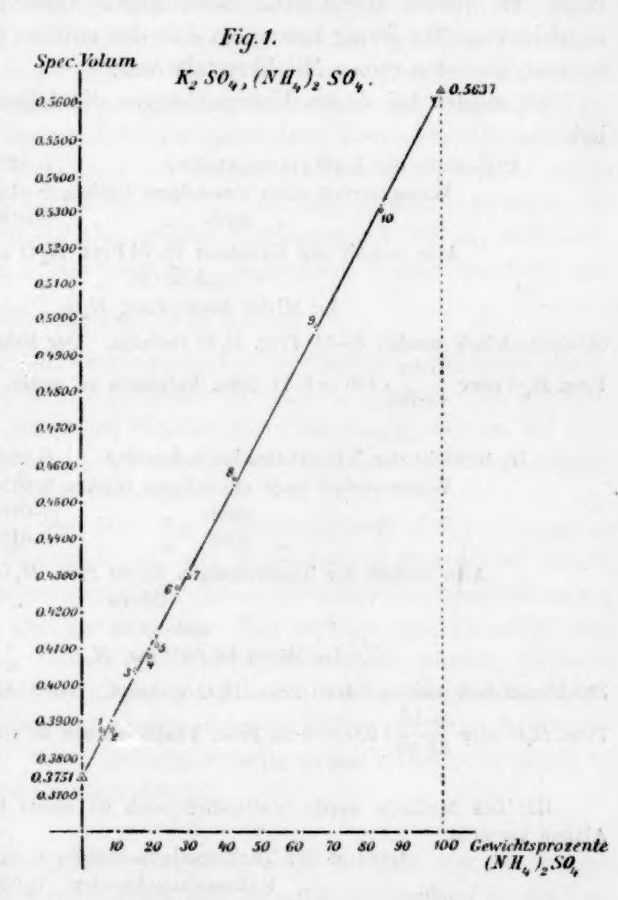


Fig. 1.

Was die chemische Analyse einer Mischung von $K_2SO_4$, $(Al_2)(SO_4)_3 + 24$ aq. und $Tl_2SO_4$, $(Al_2)(SO_4)_3 + 24$ aq. betrifft, so war meine ursprüngliche Absicht, das Thallium als Jodür und das Kalium als Sulfat zu bestimmen. Zufälligerweise fiel mein Auge auf den grossen Unterschied im prozentualen Gehalte an Krystallwasser in beiden Doppelsalzen. Dieses, zusammen mit der Thatsache, dass der Glührückstand beider Alaune gar nicht hygroskopisch ist, so dass eine äusserst scharfe Bestimmung des Wasserverlustes stattfinden kann, brachte mich zu dem Entschlusse, die Zusammensetzung auf diese höchst ein-

fache Weise zu ermitteln. Dies erscheint umsomehr gerechtfertigt, als man solche grosse Mischkrystalle von beiden Alaunen bekommen kann, wie wohl von keinem anderen Salze.

Um die Genauigkeit dieser Art von indirekter Analyse einigermassen zu prüfen, wurden vorher einige Bestimmungen an reinem Alaun ausgeführt. Es wurden hierzu ganz einschlussfreie Oktaëder gewählt, deren Gewicht ungefähr 50 mg betrug, da dies das mittlere Gewicht der später zu analysierenden reinen Mischkrystalle war.

Es wurden bei diesen Untersuchungen die folgenden Resultate erhalten:

I) Gewicht der Kalialaunoktaëder 0·0422 g.
Wasserverlust nach einmaligem Glühen 0·0193 g (a)
„ „ zwei- „ „ 0·0191 g (b)
Also enthält der Kalialaun 45·74 Proz. $H_2O$ nach a
und 45·26 „ „ „ b.
Im Mittel 45·50 Proz. $H_2O$.

Stöchiometrisch werden 45·55 Proz. $H_2O$ verlangt. Der Fehler beträgt also 0·05 Proz. $H_2O$ oder $\frac{0 \cdot 05}{45 \cdot 50} \cdot 100 = 0 \cdot 11$ Proz. Kalialaun zu wenig.

II) Gewicht der Thalliumalaunoktaëder 0·0565 g.
Wasserverlust nach einmaligem Glühen 0·0191 g (a)
„ „ zwei- „ „ 0·0193 g (b)
„ „ drei- „ „ 0·0192 g (c)
Also enthält der Thalliumalaun 33·80 Proz. $H_2O$ nach a,
34·16 „ „ „ b
und 33·98 „ „ „ c.
Im Mittel 33·98 Proz. $H_2O$.

Stöchiometrisch werden 33·80 Proz. $H_2O$ verlangt. Der Fehler beträgt also 0·18 Proz. $H_2O$ oder $\frac{0 \cdot 18}{33 \cdot 80} \cdot 100 = 0 \cdot 53$ Proz. Thalliumalaun zu viel.

III) Die Methode wurde schliesslich noch an einem Gemische der beiden Alaune versucht:
Gewicht der Thalliumalaunoktaëder 0·0216 g
„ „ Kaliumalaunoktaëder 0·0278 g
Totales Gewicht der Alaune 0·0494 g
Wasserverlust nach einmaligem Glühen 0·0201 g (a)
„ „ zwei- „ „ 0·0200 g (b)
Also enthält das Alaungemisch 40·69 Proz. $H_2O$ nach a
und 40·58 „ „ „ b.
Im Mittel 40·58 Proz. $H_2O$.

Stöchiometrisch werden 40·41 Proz. $H_2O$ verlangt. Der Fehler beträgt also 0·17 Proz. $H_2O$ zu viel.

Weil der Unterschied im $H_2O$-Gehalt bei den beiden Alaunen 45·55 Proz. minus 33·80 Proz. = 11·75 Proz. beträgt, ist ein Fehler von 0·17 Proz. $H_2O$ gleichzustellen mit einem Fehler von $\frac{0 \cdot 17}{11 \cdot 75} \cdot 100 = 1 \cdot 5$ Proz. Kalialaun.

Wie wir sehen, übersteigt der Fehler der Analyse denjenigen bei der vorigen Gruppe des Kaliumammoniumsulfats nur wenig. Wir sehen also, wie wirklich der Nachteil der indirekten Analyse genügend kompensiert wird durch die grössere Menge der angewendeten Substanz.

Da, wie schon früher gesagt, ein gleicher Grad von Genauigkeit bei der chemischen Analyse und bei der spezifischen Gewichtsbestimmung verlangt wird, würde man auch bei dieser Operation sich zufrieden stellen können mit einem Fehler von 1·5%. Da das spezifische Gewicht des Thalliumalauns = 2·318 und das des Kalialauns = 1·752 ist, also beide eine Differenz von 0·566 aufweisen, stimmt ein Fehler von 1·5% mit $\frac{0 \cdot 566}{100} \cdot 1 \cdot 5 = 0 \cdot 009$ oder rund 0·01 überein.

Es würde also eine Bestimmung des spezifischen Gewichts der Mischkrystalle bis in die zweite Dezimale vollkommen genügen. Da wir aber bei dieser Gruppe sehr reine Mischkrystalle bekommen, können wir eine viel grössere Genauigkeit des spezifischen Gewichts erreichen, nämlich beinahe bis in die dritte Dezimale.

Wir haben hier also nicht die Übereinstimmung in der Genauigkeit beider Arten von Bestimmungen, wie in der vorigen Gruppe der Alkalisulfate. Die grössere Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmung der Alaune nützt uns hier nichts. — Nur wenn es möglich wäre, ganz reine Mischkrystalle von ca. 1 g Gewicht darzustellen, würden wir einen gleichen Grad von Genauigkeit, nämlich den der spezifischen Gewichtsbestimmung, erreichen und würden in beiden Fällen nur einen Fehler von ca. 0·1% machen. Die Bereitung derartig grosser, reiner Oktaëder ist aber eine praktische Unmöglichkeit.

---

Die Gruppe der beiden Alaune unterscheidet sich von der vorigen Gruppe der beiden Sulfate durch den geringen Unterschied in der Löslichkeit der zwei Doppelsalze. Aus einer Mischung der Lösungen beider Salze krystallisieren nur Mischkrystalle heraus, welche eine fast gleiche Zusammensetzung haben, welche also dieselbe ist, als die der Mischung der Salze in der Lösung.

Man muss demnach, um die verlangten neun verschiedenen Mischkrystalle der isomorphen Reihe zu erhalten, neun verschiedene Lösungen bereiten, welche ungefähr gleiche Intervalle in der Zusammensetzung

zeigen. Es geschieht dies am besten, indem man zuvor eine ziemlich grosse Menge, z. B. 500 ccm, gesättigte Lösung beider Salze darstellt, und diese in verschiedenem Verhältnisse mischt; z. B. neun Volumina Kalialaunlösung und ein Volumen Thalliumalaunlösung, acht Volumina und zwei Volumina etc. bis ein Volumen und neun Volumina.

Man erhält hier, wie gesagt, viel leichter reine Mischkrystalle als bei den Alkalisulfaten. — Man braucht unter den zahlreichen Krystallen also nur mit der Pinzette die reinsten und grössten herauszusuchen, mit Leinwand sorgfältig abzutrocknen und aufzubewahren. Wenn man auf diese Weise aus jeder Gruppe einige gute Oktaëder bekommen hat, wählt man sich die grössten und reinsten zur Untersuchung aus, nachdem man sie vorher unter dem Mikroskope geprüft hat. Leider ist die optische Untersuchung bei diesen regulären Krystallen nicht ausschlaggebend.[1])

Auch ist hier die Fraktionierung der Mischkrystalle, die bei den Alkalisulfaten so äusserst wichtig war, ganz unnötig, da jeder Mischkrystall fast genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie seine Lösung. Man muss deshalb die Krystalle aus jeder Lösung separat aufbewahren und darf sie nicht mit denen einer anderen Lösung vermengen.

Jeder Krystall, der genügend rein war, wurde in Jodmethylen gebracht und sein spezifisches Gewicht mittelst des Pyknometers bestimmt. Obwohl, wie gesagt, eine Genauigkeit bis in die zweite Dezimale genügen würde, wurde doch die Bestimmung mit der normalen Genauigkeit, also bis in die dritte Dezimale, ausgeführt. Gewöhnlich wurden drei Bestimmungen gemacht: eine erste, wenn der Krystall langsam stieg; eine zweite, wenn der Krystall langsam sank und womöglich eine dritte, wenn er ganz ruhig schwebte. Es dürfen diese drei Bestimmungen nicht mehr als eine Einheit der dritten Dezimale voneinander abweichen.

Der Krystall wurde nachher aus dem Jodmethylen genommen, mit Benzol abgespült und im Platintiegel gewogen.

Die Erhitzung der Mischkrystalle fand mittelst einer kleinen Flamme statt und nur während ein paar Minuten. Glühen ist durchaus unnötig, ja selbst gefährlich wegen der Zersetzung des Aluminiumsulfats. Der Rückstand war durchaus nicht hygroskopisch. Es wurde deshalb ohne Exsiccator gearbeitet, aber der Platintiegel noch einigermassen warm auf die Schale der Wage gestellt und das Gewicht bestimmt, wenn es konstant geworden war, was gewöhnlich nach einer Viertelstunde stattfand.

[1]) Wie schon früher erwähnt, konnten hierdurch nur diejenigen Krystalle, welche optische Anomalien zeigten, entdeckt werden. Solche wurden selbstverständlich, so viel wie möglich, nicht zur Untersuchung verwendet. Die Doppelbrechung war, wenn sie auftrat, meistens jedoch nur äusserst schwach.

Nachher wurde der Tiegel ganz auf dieselbe Weise einige Minuten lang schwach erhitzt. Gewöhnlich ergab sich hierbei noch eine Verringerung des Gewichtes um ein bis zwei Zehntelmilligramm. Eine nochmalige Wiederholung gab entweder genau dasselbe Gewicht oder ein Zehntelmilligramm mehr.

Als Beispiel einer Bestimmung des spezifischen Gewichts und der chemischen Analyse gebe ich hier die Zahlen und Berechnungen der Beobachtung 3 wieder.

Ein ziemlich grosses Oktaëder, das ideal rein war, wurde zur Untersuchung gewählt.

| | | |
|---|---|---|
| Der Krystall sinkt äusserst langsam: | Gew. des Pyknometers mit $CH_2J_2$ | = 21·194 g |
| „ „ schwebt: | „ „ „ „ „ | = 21·198 g |
| „ „ steigt sehr langsam: | „ „ „ „ „ | = 21·200 g. |

Aus diesen drei Gewichten berechneten sich die resp. spezifischen Gewichte 2·1094, 2·1102 und 2·1106. Wir können also 2·110 als das beobachtete spezifische Gewicht annehmen.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| Gewicht des Platintiegels | = 20·1304 | |
| „ „ „ + Krystall | = 20·1886 | |
| „ „ „ „ „ nach 1. Erhitzung | = 20·1670 | (a) |
| „ „ „ „ „ „ 2. „ | = 20·1668 | (b) |
| „ „ „ „ „ „ 3. „ | = 20·1667 | (c) |
| „ „ „ „ „ „ 4. „ | = 20·1667 | (d). |

Theoretisch sollte man die Zahl 20·1667 als die richtige betrachten. Es ist diese aber wahrscheinlich nicht die beste. Vergleicht man die vorhergehenden Bestimmungen am reinen Alaun, z. B. II, so zeigt sich, dass eigentlich das Gewicht nach der ersten Glühung schon konstant ist. Die weiteren Gewichte schwanken hauptsächlich wegen der unvermeidlichen Experimentalfehler um ein paar Zehntelmilligramm. Man thut also gut, nicht die Zahl *d* zu nehmen, sondern das Mittel aus *a*, *b*, *c* und *d*, also 20·1668.

Berechnung:

$$20\cdot1886 - 20\cdot1304 = 0\cdot0582 \text{ g Alaun}$$
$$20\cdot1886 - 20\cdot1668 = 0\cdot0218 \text{ „ Wasser.}$$

Der Wassergehalt beträgt also:

$$\frac{0\cdot0218}{0\cdot0582}\cdot 100 = 37\cdot46 \text{ Gewichtsprozent } H_2O.$$

Kalialaun hat 45·55% $H_2O$
Thalliumalaun hat 33·80% „
11·75% „ Differenz zwischen den reinen Alaunen,

37·46% — 33·80% = 3·66% $H_2O$ Differenz zwischen dem Mischkrystall und dem Thalliumalaun.

Da diese beiden Differenzen proportional sind mit dem respektiven Gehalt an Kalialaun, so ist

$$11{\cdot}75 : 3{\cdot}66 = 100 : x$$

$x = 31{\cdot}15$ Gewichtsprozent Kalialaun.

Hieraus ergiebt sich das spezifische Gewicht:

$$S = 2{\cdot}106.$$

Die direkte Bestimmung des spezifischen Gewichts der Mischkrystalle ergab:

$$S = 2{\cdot}110.$$

Zwischen dem berechneten und dem gefundenen spezifischen Gewicht ist also eine Differenz von 0·004, was jedenfalls ein befriedigendes Resultat genannt werden kann.

---

Die verschiedenen von mir vorgenommenen Bestimmungen des spezifischen Gewichts und der chemischen Zusammensetzung sind die folgenden zwölf.

1) Bestimmung des spez. Gew. 2·245, 2·246, 2·247 } Temp. 19°. Spez. Gew. im Mittel 2·246. Spez. Vol. = 0·4452.

Gewicht des Krystalls = 0·0564 g.
Wasserverlust = 0·0196 g, 0·0198 g, 0·0197 g } im Mittel 0·0197 g.

Im Mittel also 9·62 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·248; spez. Vol. = 0·4448.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·002; beim spez. Vol. + 0·0004.

2) Bestimmung des spez. Gew. 2·191, 2·190, 2·189 } Temp. 21°. Spez. Gew. im Mittel 2·190. Spez. Vol. = 0·4566.

Gewicht des Krystalls = 0·0341 g.
Wasserverlust = 0·0122 g, 0·0124 g, 0·0123 g } im Mittel 0·0123 g.

Im Mittel also 19·32 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·182; spez. Vol. = 0·4583.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·008; beim spez. Vol. — 0·0017.

3) Bestimmung des spez. Gew. 2·109, 2·110, 2·111 } Temp. 20°. Spez. Gew. im Mittel 2·110. Spez. Vol. = 0·4739.

Gewicht des Krystalls = 0·0582 g.
Wasserverlust = 0·0216 g
0·0218 g
0·0219 g
0·0219 g
} im Mittel 0·0218 g.

Im Mittel also 31·15 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·106; spez. Vol. = 0·4748.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·004; beim spez. Vol. — 0·0009.

4) Bestimmung des spez. Gew. 2·108
2·109
2·111
} Temp. 20°.
Spez. Gew. im Mittel 2·109.
Spez. Vol. = 0·4742.

Gewicht des Krystalls = 0·0398 g.
Wasserverlust = 0·0149 g
0·0150 g
0·0149 g
} im Mittel 0·0149 g.

Im Mittel also 30·98 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·105; spez. Vol. = 0·4751.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·004; beim spez. Gew. — 0·0009.

5) Bestimmung des spez. Gew. 2·071
2·070
2·070
} Temp. 19°.
Spez. Gew. im Mittel 2·070.
Spez. Vol. = 0·4831.

Gewicht des Krystalls = 0·1017 g.
Wasserverlust = 0·0385 g
0·0383 g
0·0385 g
} im Mittel 0·0384 g.

Im Mittel also 33·70 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·090; spez. Vol = 0·4735.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·020; beim spez. Vol. + 0·0046.

6) Bestimmung des spez. Gew. 2·015
2·015
} Temp. 25°.
Spez. Gew. im Mittel 2·015.
Spez. Vol. = 0·4963.

Gewicht des Krystalls = 0·0745 g.
Wasserverlust = 0·0292 g
0·0293 g
0·0293 g
} im Mittel 0·0293 g.

Im Mittel also 47·13 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 2·012; spez. Vol. = 0·4970.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·003; beim spez. Vol. — 0·0007.

7) Bestimmung des spez. Gew. 1·985
1·985
} Temp. 25°.
Spez. Gew. im Mittel 1·985.
Spez. Vol. = 0·5038.

Gewicht des Krystalls = 0·0937 g.
Wasserverlust = 0·0376 g, 0·0376 g } im Mittel 0·0376 g.

Im Mittel also 53·86 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·975; spez. Vol. = 0·5063.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·010; beim spez. Vol. — 0·0025.

8) Bestimmung des spez. Gew. 1·965, 1·966, 1·967 } Temp. 24°. Spez. Gew. im Mittel 1·966. Spez. Vol. = 0·5086.

Gewicht des Krystalls = 0·0770 g.
Wasserverlust = 0·0310 g, 0·0311 g, 0·0311 g } im Mittel 0·0311 g.

Im Mittel also 56·16 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·962; spez. Vol. = 0·5097.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·004; beim spez. Vol. — 0·0011.

9) Bestimmung des spez. Gew. 1·899, 1·898, 1·898 } Temp. 26°. Spez. Gew. im Mittel 1·898. Spez. Vol. = 0·5269.

Gewicht des Krystalls = 0·1288 g.
Wasserverlust = 0·0536 g, 0·0538 g, 0·0540 g, 0·0540 g } im Mittel 0·0539 g.

Im Mittel also 68·43 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·898; spez. Vol. = 0·5269.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. 0; beim spez. Vol. 0.

10. Bestimmung des spez. Gew. 1·878, 1·876, 1·877 } Temp. 23°. Spez. Gew. im Mittel 1·877. Spez. Vol. = 0·5328.

Gewicht des Krystalls = 0·2399 g.
Wasserverlust = 0·1013 g, 0·1016 g, 0·1016 g } im Mittel 0·1015 g.

Im Mittel also 72·42 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·878; spez. Vol. = 0·5325.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. — 0·001; beim spez. Vol. + 0·0003.

11) Bestimmung des spez. Gew. 1·864, 1·864 } Temp. $25^1/_2$°. Spez. Gew. im Mittel 1·864. Spez. Vol. = 0·5365.

Gewicht des Krystalls = 0·1628 g.

Wasserverlust = 0·0692 g, 0·0694 g, 0·0695 g, 0·0695 g } im Mittel 0·0694 g.

Im Mittel also 75·18 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·864; spez. Vol. = 0·5365.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. 0; beim spez. Vol. 0.

12) Bestimmung des spez. Gew. 1·821, 1·822, 1·819 } Temp. 21°. Spez. Gew. im Mittel 1·821. Spez. Vol. = 0·5491.

Gewicht des Krystalls = 0·0766 g.
Wasserverlust = 0·0335 g, 0·0335 g } im Mittel 0·0335 g.

Im Mittel also 84·54 Gew. Proz. Kalialaun.
Berechnetes spez. Gew. = 1·820; spez. Vol. = 0·5494.
Differenz mit dem gefundenen beim spez. Gew. + 0·001; beim spez. Vol. — 0·0003.

In der nachfolgenden Tabelle sind obige Resultate übersichtlich zusammengestellt.

| Nr. | Zusammensetzung in Gew. Proz. Kalialaun | Spez. Gew. berechnet | Spez. Gew. gefunden | Differenz | Spez. Vol. berechnet | Spez. Vol. gefunden | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9·62 | 2·248 | 2·246 | — 0·002 | 0·4448 | 0·4452 | + 0·0004 |
| 2 | 19·32 | 2·182 | 2·190 | + 0·008 | 0·4583 | 0·4566 | — 0·0017 |
| 3 | 31·15 | 2·106 | 2·110 | + 0·004 | 0·4748 | 0·4739 | — 0·0009 |
| 4 | 30·98 | 2·105 | 2·109 | + 0·004 | 0·4751 | 0·4742 | — 0·0009 |
| 5 | 33·70 | 2·090 | 2·070 | — 0·020 | 0·4785 | 0·4831 | + 0·0046 |
| 6 | 47·13 | 2·012 | 2·015 | + 0·003 | 0·4970 | 0·4963 | — 0·0007 |
| 7 | 53·86 | 1·975 | 1·985 | + 0·010 | 0·5063 | 0·5038 | — 0·0025 |
| 8 | 56·16 | 1·962 | 1·966 | + 0·004 | 0·5097 | 0·5086 | — 0·0011 |
| 9 | 68·43 | 1·898 | 1·898 | 0 | 0·5269 | 0·5269 | 0 |
| 10 | 72·42 | 1·878 | 1·877 | — 0·001 | 0·5325 | 0·5328 | + 0·0003 |
| 11 | 75·18 | 1·864 | 1·864 | 0 | 0·5365 | 0·5365 | 0 |
| 12 | 84·54 | 1·820 | 1·821 | + 0·001 | 0·5494 | 0·5491 | — 0·0003 |

In Fig. 2 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Es sind wiederum die Gewichtsprozente des Kalialauns als Abscissen und die spezifischen Volumina als Ordinaten eingetragen.

Wenn man von Nr. 5 absieht, das eine so abnorm grosse Abweichung zeigt, dass hierbei wohl ein Irrtum stattgefunden haben muss, (besonders da die angewendete Substanzmenge — 101·7 mg — hier ge-

rade sehr gross war, und man also eher einen sehr kleinen Fehler erwarten durfte), so beweisen die übrigen Bestimmungen in genügender Weise die Proportionalität zwischen spezifischem Volumen und Gewichtsprozenten, da die Abweichungen von der reinen Proportionalität, welche durch die, die beiden Extreme verbindende gerade Linie dargestellt wird, ein verschiedenes Zeichen haben und ganz innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungsfehler fallen.

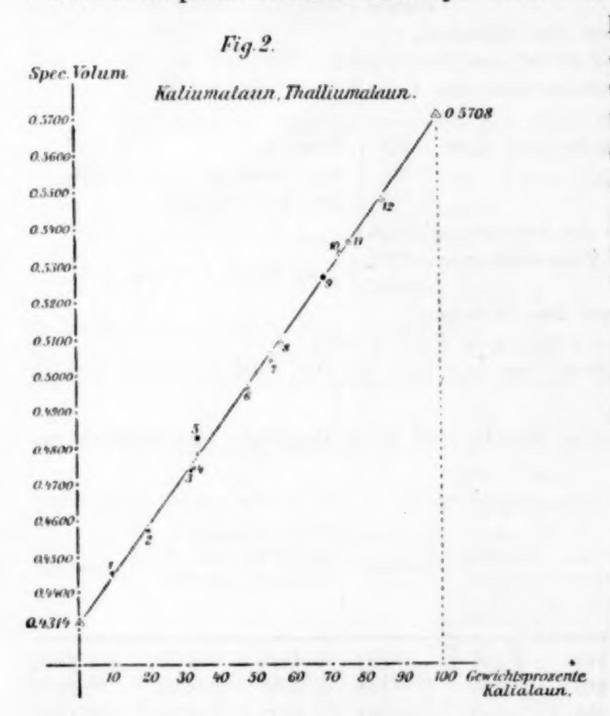


Fig. 2.

---

Ich glaube, dass aus meinen Beobachtungen an dem Alkalisulfate und den Alaunen mit Bestimmtheit das Gesetz abgeleitet werden kann: „Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen spezifischem Gewicht (resp. spezifischem Volumen) und chemischer Zusammensetzung.“

Es war wohl keine überflüssige Arbeit, wenn ich dies streng experimentell nachwies, da wir bei den jetzigen widerstreitenden Ansichten über Isomorphie nur an der Hand exakter Versuche langsam vordringen können.

---

**Untersuchung der isodimorphen Reihe $MgSO_4 + 7$ aq, $FeSO_4 + 7$ aq.**

Während durch die beiden vorigen Untersuchungen die Proportionalität zwischen chemischer Zusammensetzung und spezifischem Gewicht, resp. spezifischem Volumen bei isomorphen Mischungen genügend festgestellt ist, schien es mir wichtig, wie ich schon in der Einleitung erwähnte,

das gefundene Gesetz zur Untersuchung eines Falles anzuwenden, wo der Isomorphismus nicht einfach auftritt.

Ich wähle hierzu ein Beispiel von Isodimorphismus.

Obgleich es verschiedene Beispiele von isodimorphen Salzpaaren giebt, so sind diese ebensowenig zu gebrauchen, wie die zahlreichen isomorphen Gruppen, weil sie nicht den vorhin ausführlich besprochenen Bedingungen entsprechen.

Ein besonders geeignetes isodimorphes Salzpaar erblickte ich im Magnesiumsulfat und Eisensulfat. Wie ich durch Vorversuche fand, bilden beide ausgezeichnete Mischkrystalle, welche in Grösse und Armut an Einschlüssen fast den Alaunen gleichkommen. Ihre Analyse ist ferner eine äusserst einfache und direkte, da sie durch Titrierung mit Kaliumpermanganatlösung ausgeführt werden kann. Die Differenz der spezifischen Gewichte ist leider nicht sehr gross, sie beträgt nur 1·898 — 1·677 = 0·221. Es ist dies aber nicht so gering, um die Untersuchung aufgeben zu müssen. Dass die Salze nicht regulär sind, also eine optische Prüfung ihrer Homogenität gestatten, ist auch noch ein besonderer Vorteil dieser Reihe.

Bekanntlich krystallisiert $MgSO_4 + 7$ aq. rhombisch und $FeSO_4 + 7$ aq. monoklin, dennoch bilden sie Mischkrystalle. Diese sind teilweise rhombisch, wenn sie reich an *Mg*, teilweise monoklin, wenn sie reich an *Fe* sind.

Man braucht, um diese zwei verschiedenen Arten von Mischkrystallen zu erklären, durchaus noch keinen Isodimorphismus anzunehmen. Die Gegner dieser Erklärungsweise sagen ja: In den Mischkrystallen sind monokline Eisenvitriolindividuen mit rhombischen von Bittersalz gemischt; überwiegen die letzteren, so ist der ganze Mischkrystall rhombisch, überwiegen die ersteren, so ist er monoklin. Die Anhänger des Isodimorphismus verwerfen diese einfache Erklärung und nehmen für jedes der beiden Sulfate eine stabile und eine labile Modifikation an.

Die letztere Ansicht wird schon dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass die monokline Modifikation von Bittersalz künstlich dargestellt ist und die rhombische Modifikation von Eisenvitriol (als das Mineral Tauriscit) in der Natur nachgewiesen worden ist. Der direkte Beweis dafür, dass wirklich in den rhombischen Mischkrystallen nicht der monokline Eisenvitriol vorkommt, ist jedoch noch nicht gegeben.

Ich habe versucht, diese Sache mittelst des spezifischen Gewichts zur Klarheit zu bringen. Meine Argumentation war die folgende: sind die Mischkrystalle Gemenge von rhombischem Bittersalz und monoklinem Eisenvitriol, so muss eine strenge Proportionalität zwischen spezifischem

Gewicht und chemischer Zusammensetzung in der ganzen Reihe der Mischkrystalle vorkommen, da wir dann nur einen Fall von einfachem und direktem Isomorphismus haben. Existiert aber Isodimorphismus, so wird dieser sich wahrscheinlich dadurch verraten, dass eine derartige Proportionalität nicht stattfindet, indem die beiden Modifikationen desselben Salzes nicht das gleiche spezifische Gewicht haben werden.

Ich muss hier sogleich auf eine kleine Kompliziertheit in dieser Salzkombination aufmerksam machen, welcher man vermutlich mehr Wert beilegen würde, als sie verdient.

Schon Rammelsberg[1]) konstatiert, dass es nicht möglich war, eine vollständige Mischungsreihe zwischen beiden Sulfaten darzustellen. Er konnte nur rhombische Mischkrystalle von höchstens 1 Molekül *Fe* auf 3 Moleküle *Mg* erhalten, aber keine eisenreicheren; dagegen liessen sich monokline Mischkrystalle von ungefähr gleichen Molekülen der beiden Sulfate darstellen. Es sind also Mischkrystalle von 0 bis 50 und von 75 bis 100 Molekularprozent $MgSO_4 + 7$ aq. bekannt; solche von 50 bis 75 % können unter gewöhnlichen Umständen nicht existieren. Es herrscht also eine ziemlich breite Kluft in der Mischungsreihe zwischen den rhombischen und den monoklinen Mischkrystallen, und man möchte vielleicht hierin einen Beweis gegen die direkte Isomorphie finden, indem man folgerte: „Wenn die beiden Salze isomorph wären, so würde man eine ununterbrochene Reihe haben und die monoklinen Mischkrystalle würden sich allmählich in die rhombischen umwandeln, je reicher sie an *Mg* werden. Da aber beide durch eine grosse Unterbrechung der Reihe scharf getrennt sind, kann eine Mischung in jedem Verhältnis nicht stattfinden, und es existiert deshalb kein direkter Isomorphismus zwischen beiden."

Ein solcher Schluss ist jedoch nach meiner Ansicht durchaus ungerechtfertigt, indem ein derartiger Hiatus in der Mischungsreihe nichts für und nichts gegen den Isomorphismus sagt. Wie ich später erwähnen werde, kommt der Fall vor, dass zwei ausgezeichnet isomorphe Salze, das Kaliumdihydrophosphat und das übereinstimmende Ammoniumsalz, eine ähnliche Lücke in ihrer Reihe aufweisen. Ebensogut könnte umgekehrt ein derartiger Hiatus nicht existieren und es brauchte doch kein Isomorphismus zu herrschen, indem die graphische Darstellung der spezifischen Gewichte oder Brechungsindices keine einfache, sondern eine gebrochene gerade Linie zeigte.

Ich muss also nochmals betonen, dass dem Auftreten der Lücke in

---

[1]) Krystallographische Chemie, I. 434.

der Mischungsreihe des *Mg — Fe*-Sulfates durchaus keine Bedeutung beizulegen ist.

Es sei mir hier noch erlaubt, darauf hinzuweisen, dass ein derartiger Hiatus auch keine stöchiometrische Bedeutung hat, weshalb ich es vorziehe, die Grenzen nicht in einfachem Molekularverhältnisse anzugeben, wie Rammelsberg es thut, indem er 1 : 1 und 3 : 1 als Endwerte setzt. Es bringt uns dies auf die irrige Vorstellung, dass diese Endwerte Doppelsalze mit einfachen Proportionen sein würden. Die Sache ist nach meiner Ansicht vielmehr eine physikalische Erscheinung, z. B. sehr gut zu vergleichen mit dem beschränkten Mischungsvermögen zweier Flüssigkeiten, wie Wasser und Äther. Beide können sich nicht in jedem Verhältnisse mischen; auch hier existiert ein Hiatus in der Mischungsreihe, aber niemand wird den beiden Grenzwerten eine stöchiometrische Bedeutung zuschreiben und versuchen, sie auf einfache Molekularverhältnisse zurückzuführen, schon allein deshalb nicht, weil diese Grenzwerte nicht konstant sind, sondern von der Temperatur abhängen. So werden sich z. B. die Grenzwerte der Äther-Wassermischungen (0 bis 10 und 97 bis 100 Volumprozent Äther) bei höherer Temperatur bedeutend nähern; ja es ist sogar bekannt, wie Abaschew[1]) fand, dass Flüssigkeiten, welche sich bei niederer Temperatur nur teilweise lösen, dies bei höheren Temperaturen zuweilen in allen Verhältnissen thun. Etwas ähnliches kann auch bei isomorphen Mischungen der Fall sein: bei höherer Temperatur würde man z. B. vielleicht eisenreichere rhombische Mischkrystalle der beiden Sulfate erhalten können, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Grenzzahlen haben deshalb nur eine physikalische und keine chemische Bedeutung und man thut gut, sie nicht in einfachen Molekularverhältnissen, sondern entweder in Volumen- oder in Gewichtsprozenten auszudrücken.

---

Bei der Bereitung der Mischkrystalle wurde von käuflichem, reinem Bittersalz und Eisenvitriol ausgegangen, welche vorher durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die gesättigten Lösungen beider Sulfate wurden in dem Verhältnisse von 9 : 1, 8 : 2 etc. bis 1 : 9 gemischt und nach geringer Erhitzung sich selbst zur Krystallisation überlassen. Die Lösungen wurden mit Schwefelsäure schwach angesäuert, um das Präzipitieren basischer Ferrisulfate zu verhindern. In angesäuerten Lösungen ist die Oxydation, welche besonders beim Erwärmen niemals zu vermeiden ist, ganz unschädlich. Das Ferrisulfat ist ja bekanntlich sehr löslich im Wasser

[1]) Ostwald, Allgem. Chem. 1, 360.

und deshalb bekam ich selbst aus stark oxydierten Lösungen immer ganz oxydfreie, blaugrüne Krystalle.

In den Krystallisiergefässen der äussersten Mischungen erhielt ich entweder nur monokline oder nur rhombische Krystalle, während die dazwischen liegenden Lösungen beide Arten von Krystallen lieferten.

Glücklicherweise ist die Erkennung, ob die Mischkrystalle rhombisch oder monoklin sind, höchst einfach, und es bedarf durchaus keiner optischen oder krystallographischen Messungen hierzu. Ein grösserer krystallographischer Kontrast in dem äusseren Habitus ist nämlich kaum denkbar: Die rhombischen Krystalle sind meistens lange, selten kurze Säulen von fast quadratischem Querschnitt, während die monoklinen Krystalle flache, dreieckige (resp. sechseckige) Tafeln sind. Die letzteren sind nach $oP$ entwickelt und hauptsächlich von $-P$ und $-P\infty$ begrenzt. Man ist also niemals im Zweifel, ob man es mit einem rhombischen oder monoklinen Mischkrystall zu thun hat.

An Einschlüssen sind sie, wie schon erwähnt, nicht sehr reich, und es gelingt meistens ohne besondere Mühe, Krystalle von 50 bis 100 mg, die so gut wie tadellos sind, zu erhalten, besonders ist dies bei den monoklinen der Fall.

Es ist weiter noch auf ein paar Eigenschaften aufmerksam zu machen, welche die beiden Sulfate besitzen. Das Bittersalz ist erstens durchaus nicht hygroskopisch, wie man vielleicht denken sollte. Man kann gut abgetrocknete Krystalle wiederholt sehr lange Zeit wägen, ohne dass eine Gewichtsvermehrung eintritt.

Ferner ist die Oxydation des Ferrosulfates durchaus nicht zu befürchten; man kann reine, trockene Krystalle dieses Salzes lange Zeit an der Luft liegen lassen, ohne dass eine Spur von Bräunung eintritt.

Eine sehr störende Eigenschaft beider Salze ist die schnelle Verwitterbarkeit. Beide werden schon nach dem ersten Tage in gewöhnlicher Luft teilweise in ein weisses Pulver verwandelt. Es müssen desshalb die Krystalle, sobald sie aus der Lösung genommen und kalt abgetrocknet sind, in Benzol aufbewahrt werden, worin sie sich ganz unverändert halten.

Über die spezifischen Gewichtsbestimmungen habe ich hier nichts beizufügen. Das spezifische Gewicht der beiden reinen Salze wurde sowohl durch Fraktionierung in Jodmethylen aus einer grossen Menge von Krystallen, als an absolut reinen, mikroskopisch geprüften Fragmenten festgestellt. Aus einer Reihe von Beobachtungen fand ich für das spezifische Gewicht des $MgSO_4 + 7\,\text{aq.} = 1{\cdot}677$ und für das spezifische Gewicht von $FeSO_4 + 7\,\text{aq.} = 1{\cdot}898$. Die Temperatur war in beiden Fällen 18°.

Damit die zur Untersuchung gelangenden Krystalle die nötigen Abweichungen in der Zusammensetzung zeigten, wurden sie durch eine rohe Fraktionierung in Jodmethylen in Gruppen geteilt. Nachher wurden aus jeder Gruppe die reinen Krystalle unter dem Mikroskope ausgewählt, ihr spezifisches Gewicht möglichst genau bestimmt und dieselben schliesslich analysiert.

Was die chemische Analyse betrifft, so fand diese, wie gesagt, durch Titrierung mittelst Kaliumpermanganatlösung statt. Es musste auch hierbei wiederum die äusserst erreichbare Genauigkeit angestrebt werden, und es wurde deshalb nur mit sehr verdünnter $KMnO_4$-Lösung gearbeitet und durch längere Übung versucht, das Ende der Reaktion an der möglichst schwachen Rotfärbung der Flüssigkeit zu konstatieren. Um der Möglichkeit einer Oxydation während der Lösung des Mischkrystalles in dem Gemisch von Wasser und $H_2SO_4$ (das zuvor mit ein paar Tropfen $KMnO_4$ von jeder Spur organischer Substanz befreit war) vorzubeugen, wurde sofort nach dem Einbringen des Krystalls in das angesäuerte Wasser mit dem Zutropfen der $KMnO_4$-Lösung angefangen und unter schnellem Umrühren hiermit fortgefahren. Durch die Verdünnung mit der $KMnO_4$-Lösung und durch die Überführung des Ferrosulfates in das viel leichter lösliche Ferrisulfat geht die Auflösung des Krystalls bedeutend schneller vor sich.

Selbstverständlich habe ich mir, ebenso wie bei den beiden vorigen Untersuchungen, durch Vorversuche einen Begriff von der Genauigkeit dieses Analysierverfahrens zu machen gesucht, indem ich reines Bittersalz und reinen Eisenvitriol in drei verschiedenen Verhältnissen abwog und titrierte. Das Gewicht der jedesmal untersuchten Salzgemische war hierbei natürlich ebenso gross, wie das der mir bei der späteren Untersuchung zur Verfügung stehenden reinen Mischkrystalle, also 50 bis 100 mg.

Auch muss ich noch erwähnen, dass ich die Titrestellung meiner Flüssigkeit auf eine von der gewöhnlichen etwas abweichende Weise vollzog. Ich benutzte nämlich weder Eisendraht, noch das Mohrsche Salz, sondern Krystalle von Eisenvitriol. Ich zog dies vor, weil dieses Salz gerade der eine Bestandteil der Mischkrystalle ist; wir haben also hier eine sehr direkte Analyse, wobei jede Umrechnung wegen etwaiger Verunreinigung, wie bei Eisendraht, ausgeschlossen ist. — Reinen Eisenvitriol bekommt man ganz leicht: entweder man sucht sich unter den Krystallen ganz tadellose aus, oder man zerklopft Krystallklumpen und wählt ganz reine Fragmente aus, welche nicht grösser als ein paar Kubikmillimeter zu sein brauchen. Nach meiner Erfahrung ist dies ein ganz ausgezeichnetes Material zur Titrestellung, jedoch nur zur Titrierung mit

sehr verdünnter $KMnO_4$-Lösung geeignet, da nur kleine Krystalle oder Krystallfragmente von Eisenvitriol ganz rein zu beschaffen sind. Den Titre einer $KMnO_4$-Lösung von der Konzentration, wie sie gewöhnlich zur Titrierung angewendet wird, würde man nur mit einer grossen Menge Eisenvitriol feststellen können, und diese ist wegen der unvermeidlichen Mutterlaugeneinschlüsse nicht leicht genügend rein zu beschaffen.

Meine Lösungen enthielten nur so viel $KMnO_4$, dass 1 ccm 3 bis 7 mg $FeSO_4 + 7$ aq., also ungefähr 1 mg metallisches *Fe*, oxydierte.

Vorversuche:

I) Abgewogen 10·6 Milligramm *Fe*-Sulfat
95·8 „ *Mg*- „
106·4 Milligramm.

Die Titrierung ergab 1·6 ccm $KMnO_4$-Lösung von einer Konzentration: 1 ccm = 6·668 Milligramm $FeSO_4 + 7$ aq. Also lieferte die Analyse $1·6 \times 6·668 = 10·67$ Milligramm *Fe*-Sulfat, demnach $\frac{10·67}{106·4} \times 100 = 10·03$ Proz. *Fe*-Sulfat, während die direkte Wägung $\frac{10·6}{106·4} \times 100 = 9·96$ Proz. ergab. Zwischen beiden ist daher ein Unterschied von nur 0·07 Proz.

II) Abgewogen 23·3 Milligramm *Fe*-Sulfat
29·3 „ *Mg*- „
52·6 Milligramm.

Titriert: 4·25 ccm $KMnO_4$-Lösung, also $4·25 \times 6·668 = 23·67$ Milligramm *Fe*-Sulfat, oder 45·00 Proz. $FeSO_4 + 7$ aq., während die direkte Wägung 44·30 Proz. $FeSO_4 + 7$ aq. ergab. Die Differenz beträgt daher 0·70 Proz.

III) Abgewogen 52·5 Milligramm *Fe*-Sulfat
10·5 „ *Mg*- „
63·0 Milligramm.

Titriert: 14·75 ccm $KMnO_4$-Lösung, also $14·75 \times 6·668 = 52·68$ Milligramm *Fe*-Sulfat oder 83·61 Proz. $FeSO_4 + 7$ aq., während die direkte Wägung 83·33 Proz. $FeSO_4 + 7$ aq. ergab; daher eine Differenz zwischen beiden von 0·28 Proz.

Der Fehler übersteigt also nicht 1 % des einen Bestandteiles, ja wird sogar meistens unter ½ % bleiben. Die Genauigkeit ist also für unsere Zwecke eine vollkommen ausreichende.

Rechnet man hierzu die Möglichkeit einer sehr genauen spezifischen Gewichtsbestimmung wegen der einschlussfreien Krystalle, so wird die Untersuchung dieser Reihe sogar zu einer äusserst genauen und würde, wenn hier nur ein Fall von einfacher Isomorphie vorläge, bei weitem der der beiden vorigen Gruppen vorzuziehen sein. Sie ist aber auch hier, wo es sich um die Untersuchung eines subtilen Falles von kompliziertem

Isomorphismus handelt, wegen ihrer grossen Genauigkeit sehr gut am Platze.

---

Die folgende Tabelle enthält die einzelnen, bei der Untersuchung der verschiedenen Mischkrystalle gefundenen Daten.

| Nr. | Spez. Gew. bestimmt | Gewicht des Krystalles in Milligrammen | Gehalt an $FeSO_4 + 7$ aq. in Milligrammen (titriert) | Zusammensetzung in Gewichtsprozenten Gew. Proz. *Mg*-Sulfat | Gew. Proz. *Fe*-Sulfat |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Monokline Mischkrystalle.** | | | | |
| 1 | 1·884 (19°) | 152·7 | 141·7 | 5·72 | 94·28 |
| 2 | 1·867 (20°) | 97·9 | 84·2 | 13·99 | 86·01 |
| 3 | 1·860 (19½°) | 251·8 | 211·1 | 16·16 | 83·84 |
| 4 | 1·847 (20½°) | 234·8 | 185·3 | 21·08 | 78·92 |
| 5 | 1·842 (21°) | 277·1 | 216·4 | 21·94 | 78·06 |
| 6 | 1·827 (20½°) | 67·4 | 46·4 | 31·16 | 68·84 |
| 7 | 1·821 (21°) | 108·8 | 72·4 | 33·45 | 66·55 |
| 8 | 1·807 (20½°) | 129·7 | 76·5 | 41·02 | 58·98 |
| 9 | 1·799 (20°) | 266·6 | 151·4 | 43·21 | 56·79 |
| 10 | 1·782 (21°) | 62·7 | 28·8 | 54·07 | 45·93 |
| | **Rhombische Mischkrystalle.** | | | | |
| 11 | 1·711 (20°) | 63·9 | 12·0 | 81·22 | 18·78 |
| 12 | 1·697 (20°) | 132·6 | 15·7 | 88·16 | 11·84 |
| 13 | 1·687 (21°) | 142·2 | 8·3 | 94·16 | 5·84 |

Wenn man aus den durch die vorigen Bestimmungen erhaltenen Gewichtsprozenten die spezifischen Gewichte der Mischkrystalle berechnet und dabei von dem spezifischen Gewichte des rhombischen Bittersalzes (1·677) und dem des monoklinen Eisenvitriols (1·898) ausgeht, so findet man, dass die spezifischen Gewichte der Mischungen derartig grosse Differenzen mit den gefundenen aufweisen, z. B. bis 0·009, dass dies kaum mit der grossen Genauigkeit, welche diese Gruppe zulässt, vereinbar erscheint. Weiter zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass fast alle monoklinen Mischkrystalle positive und alle rhombischen negative Differenzen aufweisen.

Es lässt uns dies vermuten, dass wir es hier nicht mit einer direkten isomorphen Mischung der beiden Sulfate zu thun haben, oder dass das *Mg*-Sulfat in den rhombischen Mischkrystallen ein anderes spezifisches Gewicht als in den monoklinen hat und dass dies ebenso mit dem Eisensulfat der Fall ist.

Der strenge Beweis dieser Annahme würde natürlich verlangen, dass man das spezifische Gewicht der beiden labilen Modifikationen ermittelte und versuchte, durch Einführung dieser Werte eine grössere Regelmässigkeit zu erlangen.

Wie S. 535 erwähnt, können beide labile Modifikationen erhalten werden, und ich habe auch versucht, sie aus übersättigten Lösungen darzustellen. Es ist mir dies jedoch nicht gelungen und ich muss auch gestehen, dieser Sache nur sehr wenig Zeit und Mühe gewidmet zu haben, weil von den Darstellern angegeben wird, dass die betreffenden instabilen Salze fast sofort trübe werden, wenn man sie aus der Lösung entfernt. Eine spezifische Gewichtsbestimmung, welche ein sorgfältiges vorheriges Trocknen voraussetzt, während die Krystalle ausserdem im Jodmethylen hin und her bewegt werden müssen, würde also an den reinen, klaren Krystallen kaum möglich sein und alle auf die Darstellung verwendete Mühe würde vergeudet sein.

Ich habe deshalb versucht, die Sache auf eine andere Weise zu lösen und aus den *Mg*-reichen monoklinen Mischkrystallen das spezifische Gewicht des monoklinen *Mg*-Sulfates zu berechnen und ebenso aus den *Fe*-reichen rhombischen das spezifische Gewicht des rhombischen *Fe*-Sulfates. Berechnet man mit Hilfe dieser neuen spezifischen Gewichte wiederum diejenige der früher untersuchten Mischkrystalle und findet man dann die daraus erhaltenen spezifischen Gewichte (resp. Volumina) mit den gefundenen genügend übereinstimmend, so würde das Problem gelöst sein.

Es ist selbstverständlich, dass man um so genauere Resultate erhalten wird, je weiter die Mischkrystalle, mittelst deren man das spezifische Gewicht der instabilen Modifikation berechnen will, von den reinen Endgliedern entfernt sind. Es war also meine erste Sorge, möglichst *Mg*-reiche monokline und möglichst *Fe*-reiche rhombische Mischkrystalle zu bekommen. Es ist mir aber nicht gelungen, andere Mischungen zu erhalten als wie vorher. Ob man die Zusammensetzung der Lösungen ändert, oder bei verschiedener Temperatur arbeitet, man bekommt immer ungefähr gleich zusammengesetzte Krystalle. Die *Mg*-reichsten monoklinen Krystalle haben 53·5 bis 54·0 Gewichtsprozente $MgSO_4 + 7$ aq. und die *Fe*-reichsten rhombischen 18·0 bis 18·5 Gewichtsprozente $FeSO_4 + 7$ aq. Die ersten Versuche in dieser Richtung bestanden natürlich im Aussuchen und Analysieren von reinen Mischkrystallen; die letzte Sicherheit der ziemlich grossen Konstanz gab mir die Fraktionierung einer sehr grossen Zahl sowohl rhombischer als monokliner Krystalle, welche aus verschieden zusammengesetzten Lösungen auskrystallisiert

waren. Ich bekam aber immer ungefähr dieselben spezifischen Gewichte für die schwersten rhombischen und für die leichtesten monoklinen, welche ich früher schon angegeben habe.

Obwohl das spezifische Gewicht und die chemische Zusammensetzung ziemlich genau dieselben bleiben, finden doch geringe Schwankungen von $^1/_2$ bis $1^0/_0$ $MgSO_4 + 7$ aq. statt. Die Konstanz der Zusammensetzung ist also nur eine ungefähre, und es ist hierbei, wie schon früher gesagt, nicht an eine feste stöchiometrische Zusammensetzung zu denken. Auch zeigen die Grenzwerte nicht die von Rammelsberg angegebenen einfachen Verhältnisse. Die oben angegebenen Grenzwerte sind nämlich 57·0 Molekularprozente *Mg*-Sulfat und 13·2 Molekularprozente *Fe*-Sulfat, während Rammelsberg $50^0/_0$ und $25^0/_0$ fand. Ich habe also *Mg*-reichere monokline, aber keine so *Fe*-reichen rhombischen Mischkrystalle als der genannte Forscher erhalten.

Zu der oben erwähnten Untersuchung der äussersten Mischkrystalle wurden sieben ganz einschlussfreie monokline Krystalle, welche ein fast gleiches spezifisches Gewicht hatten (indem sie fast gleichzeitig in Jodmethylen schwebten), gewählt. Wie gering die Unterschiede im spezifischen Gewichte waren, ergiebt sich daraus, dass die schwersten in Jodmethylen vom spezifischen Gewicht = 1·7816, und die leichtesten in Jodmethylen vom spezifischen Gewicht = 1·7810 schwebten. Das mittlere spezifische Gewicht von allen sieben Krystallen war also = 1·7813. Die Temperatur war 23°. Die Titrierung der sieben Krystalle mit einer Kaliumpermanganatlösung von einer Konzentration: 1 ccm = 3·57 Milligramm $FeSO_4 + 7$ aq. ergab die folgenden Resultate:

**I) Gewicht des Krystalles 62·1 Milligramm.**
**8·1 ccm $KMnO_4$-Lösung, also 8·1 × 3·57 = 28·9 Milligramm *Fe*-Sulfat.**
**Dies entspricht 53·46 Gewichtsprozent *Mg*-Sulfat, woraus sich, wenn man die spez. Gew. 1·677 und 1·898 für *Mg*- und *Fe*-Sulfat anwendet, für das berechnete spezifische Gewicht = 1·7731 ergiebt.**

**II) Gewicht des Krystalles = 61·8 Milligramm.**
**8·0 ccm × 3·57 = 28·6 Milligramm *Fe*-Sulfat.**
**53·72 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.**
**Berechnetes spez. Gew. = 1·7726.**

**III) Gewicht des Krystalles = 59·2 Milligramm.**
**7·7 ccm × 3·57 = 27·5 Milligramm *Fe*-Sulfat.**
**53·55 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.**
**Berechnetes spez. Gew. = 1·7729.**

**IV) Gewicht des Krystalles = 30·2 Milligramm.**
**3·95 ccm × 3·57 = 14·1 Milligramm *Fe*-Sulfat.**

53·31 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7734.

V) Gewicht des Krystalles = 41·2 Milligramm.
5·4 ccm × 3·57 = 19·3 Milligramm *Fe*-Sulfat.
53·16 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7737.

VI) Gewicht des Krystalles = 50·9 Milligramm.
6·6 ccm × 3·57 = 23·6 Milligramm *Fe*-Sulfat.
53·63 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7728.

VII) Gewicht des Krystalles = 48·7 Milligramm.
6·3 ccm × 3·57 = 22·5 Milligramm *Fe*-Sulfat.
53·80 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7724.

Vergleicht man die berechneten spezifischen Gewichte mit dem beobachteten 1·7813, so finden wir die Differenzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I) | + 0·0082 | V) | + 0·0076 |
| II) | + 0·0087 | VI) | + 0·0085 |
| III) | + 0·0084 | VII) | + 0·0089 |
| IV) | + 0·0079. | | |

Wir finden also eine auffallende Konstanz der Fehler, welche uns, wie früher gesagt, auf die Vermutung bringt, dass das zur Berechnung angewendete spezifische Gewicht 1·677 des rhombischen *Mg*-Sulfats nicht gebraucht werden darf.

Um das unbekannte spezifische Gewicht des monoklinen *Mg*-Sulfats zu berechnen, zieht man das arithmetische Mittel aus den Gewichtsprozenten der sieben Mischkrystalle und nimmt für das spezifische Gewicht des Mischkrystalles das beobachtete (1·7813) an. Hieraus berechnet sich das spezifische Gewicht des monoklinen *Mg*-Sulfats als 1·691. Da das rhombische *Mg*-Sulfat ein spezifisches Gewicht von 1·677 hat, herrscht zwischen beiden also die nicht unbeträchtliche Differenz von 0·012.

In ganz derselben Weise wurden sechs der *Fe*-reichsten rhombischen Mischkrystalle untersucht. Auch sie hatten alle ungefähr dasselbe spezifische Gewicht 1·7108 (äusserste Grenze 1·7106 und 1·7110). Temperatur 22°.

Die Titrierung ergab die folgenden Resultate:

I) Gewicht des Krystalles = 74·4 Milligramm.
3·9 ccm × 3·57 = 13·9 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·32 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7142.

II) Gewicht des Krystalles = 55·0 Milligramm.
2·9 ccm × 3·57 = 10·4 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·09 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7146.

III) Gewicht des Krystalles = 74·1 Milligramm.
3·9 ccm × 3·57 = 13·9 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·24 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7143.

IV) Gewicht des Krystalles = 40·0 Milligramm.
2·1 ccm × 3·57 = 7·5 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·25 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7143.

V. Gewicht des Krystalles = 45·2 Milligramm.
2·3 ccm × 3·57 = 8·2 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·86 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7132.

VI) Gewicht des Krystalles = 50·8 Milligramm.
2·7 ccm × 3·57 = 9·6 Milligramm *Fe*-Sulfat.
81·10 Gew. Proz. *Mg*-Sulfat.
Berechnetes spez. Gew. = 1·7146.

Vergleicht man jedesmal das berechnete und das beobachtete spezifische Gewicht (1·7108), so findet man die folgenden Differenzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I) | — 0·0034 | IV) | — 0·0035 |
| II) | — 0·0038 | V) | — 0·0024 |
| III) | — 0·0035 | VI) | — 0·0038 |

Mit Ausnahme von V stimmen diese Differenzen merkwürdig gut überein und stehen im schroffen Kontraste zu den positiven Differenzen der monoklinen Krystalle.

Dass man es hier nicht mit einem konstanten Fehler zu thun hat, z. B. dass sich der Titre der $KMnO_4$-Lösung geändert hat, ergiebt sich daraus, dass die 13 Titrationen an einem und demselben Tage vorgenommen worden sind, und dass der Titre der Flüssigkeit, um die äusserste Gewissheit zu haben, sowohl vor als nach den Titrationen bestimmt wurde: die $KMnO_4$-Lösung erwies sich als ganz unverändert.

Um aus den erhaltenen Zahlen das spezifische Gewicht des rhombischen Eisenvitriols zu berechnen, wurde wiederum das arithmetische Mittel aus den sechs Gewichtsprozenten als die richtige Zusammensetzung und das gefundene spezifische Gewicht (1·7108) als das richtige spezifische Gewicht betrachtet. Hieraus berechnet sich das spezifische Gewicht des

rhombischen *Fe*-Sulfats als 1·875. Es ist die labile Modifikation also bedeutend leichter als die stabile monokline (spezifisches Gewicht = 1·898), indem beide eine Differenz von 0·023 aufweisen.

Berechnet man jetzt aus der ursprünglich gefundenen Zusammensetzung in Gewichtsprozenten die spezifischen Volumina der monoklinen Mischkrystalle mit dem spezifischen Volumen $\frac{1}{1\cdot898} = 0\cdot5269$ und $\frac{1}{1\cdot691} = 0\cdot5914$ der beiden monoklinen Sulfate und diejenigen der rhombischen Mischkrystalle mit dem spezifischen Volumen $\frac{1}{1\cdot875} = 0\cdot5333$ und $\frac{1}{1\cdot677} = 0\cdot5963$ der beiden rhombischen Sulfate, so erhält man die folgenden Resultate:

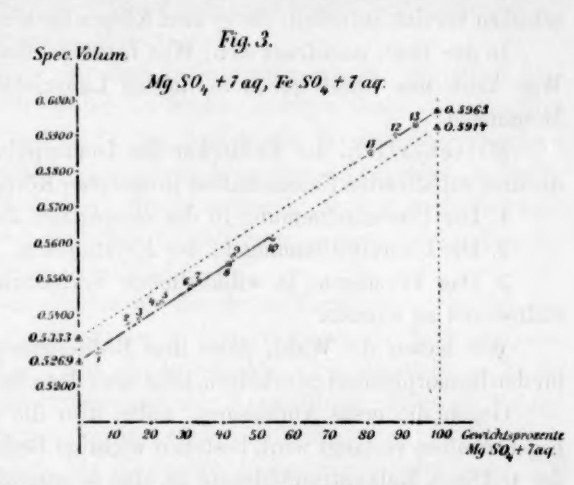
| Nr. | Zusammensetzung in Gew. Proz. $MgSO_4$+7 aq. | Spez. Gew. gefunden | Spez. Gew. berechnet | Differenz der spez. Gew. | Spez. Vol. gefunden | Spez. Vol. berechnet | Differenz der spez. Vol. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Monokline Mischkrystalle.** | | | | |
| 1 | 5·72 | 1·884 | 1·882 | + 0·002 | 0·5308 | 0·5315 | — 0·0007 |
| 2 | 13·99 | 1·867 | 1·870 | — 0·003 | 0·5356 | 0·5346 | + 0·0010 |
| 3 | 16·16 | 1·860 | 1·861 | — 0·001 | 0·5373 | 0·5375 | + 0·0002 |
| 4 | 21·08 | 1·847 | 1·850 | — 0·003 | 0·5415 | 0·5405 | + 0·0010 |
| 5 | 21·94 | 1·842 | 1·847 | — 0·005 | 0·5429 | 0·5412 | + 0·0017 |
| 6 | 31·16 | 1·827 | 1·828 | — 0·001 | 0·5474 | 0·5470 | + 0·0004 |
| 7 | 33·45 | 1·821 | 1·823 | — 0·002 | 0·5492 | 0·5484 | + 0·0008 |
| 8 | 41·02 | 1·807 | 1·807 | 0 | 0·5533 | 0·5533 | 0 |
| 9 | 43·21 | 1·799 | 1·802 | — 0·003 | 0·5558 | 0·5548 | + 0·0010 |
| 10 | 54·07 | 1·781 | 1·780 | + 0·001 | 0·5613 | 0·5617 | — 0·0004 |
| | | | **Rhombische Mischkrystalle.** | | | | |
| 11 | 81·22 | 1·711 | 1·711 | 0 | 0·5845 | 0·5845 | 0 |
| 12 | 88·16 | 1·697 | 1·698 | — 0·001 | 0·5891 | 0·5889 | + 0·0002 |
| 13 | 94·16 | 1·687 | 1·687 | 0 | 0·5927 | 0·5927 | 0 |

Wie man sieht, ist jetzt die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem spezifischen Gewichte, resp. spezifischem Volumen, eine ganz befriedigende.

Stellt man die Resultate graphisch dar, indem man die Gewichtsprozente an $MgSO_4$ + 7 aq. als Abscissen und die resp. spezifischen Volumina der Mischkrystalle als Ordinaten einträgt, so erhält man ein ganz charakteristisches Bild der untersuchten Gruppe. Man sieht, wie die Beobachtungen sich in zwei gerade Linien anordnen. Der Nachweis des

Isodimorphismus ist also so streng als möglich geliefert und die Existenz der labilen Modifikation in den Mischkrystallen unzweideutig klargelegt.

Die strenge Proportionalität sowohl in der rhombischen, als in der monoklinen Mischungsreihe ist uns zugleich ein dritter Beweis des schon durch die Untersuchung der beiden vorigen Salzpaare festgestellten Gesetzes, dass bei isomorphen Körpern zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem spezifischen Gewicht, respektive spezifischem Volumen der Mischkrystalle eine Proportionalität herrscht.




Es liefert uns zugleich der untersuchte Fall einen Beweis dafür, dass das spezifische Gewicht, wenn richtig angewendet, zur Klarstellung von subtilen Fällen des Isomorphismus recht wohl geeignet ist.

---

## II.

## Theoretische Betrachtungen.

Wenn man die ziemlich reichhaltige Litteratur über Isomorphismus durchliest, ist man erstaunt über die Abweichung der Ansichten auf diesem Gebiete. Wohl wenige Unterabteilungen der physikalischen Chemie zeigen einen derartigen Reichtum von entgegengesetzten Meinungen und Definitionen.

Der Eine hält sich streng an den Namen und erklärt alle Substanzen mit übereinstimmender Form für isomorph; ein Anderer beschränkt den Begriff Isomorphismus auf Substanzen von gleichen Krystallsystemen; ein Dritter achtet dies überflüssig und giebt sich zufrieden, wenn die Grundformen ein ähnliches Axenverhältnis aufweisen; ein Vierter will nur chemisch sehr analoge Stoffe für isomorph erklären, während ein Fünfter die chemische Analogie für etwas nicht unbedingt Nötiges erachtet. Ein

Sechster sucht den Isomorphismus in der gleichen Grösse des Molekularvolums; ein Siebenter achtet mehr auf die Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens zweier Substanzen; ein Letzter will schliesslich alle Eigenschaften vereint antreffen, ehe er zwei Körper für wirklich isomorph erklärt.

In der That, man fragt sich: Was ist denn eigentlich Isomorphismus? Was kann uns Licht geben in diesem Labyrinth von Thatsachen und Meinungen?

Mitscherlich, der Entdecker des Isomorphismus, hob schon direkt die drei auffallenden Eigenschaften isomorpher Körper hervor. Es sind dies:

1. Die Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung.
2. Die Übereinstimmung in der Krystallform.
3. Das Vermögen, in willkürlichen Verhältnissen miteinander krystallisieren zu können.

Wir haben die Wahl, diese drei Bedingungen als gleich notwendig für den Isomorphismus zu erklären, oder einer derselben den Vorzug zu geben.

Gegen die erste Auffassung, wobei also die Kombination der drei Eigenschaften verlangt wird, bestehen wichtige Bedenken; z. B. die Gruppe der triklinen Kalknatronfeldspate ist eine so ausgezeichnet isomorphe und bildet eine so komplette Mischungsreihe, wie man es nur wünschen kann, und doch sind die beiden Silikate Albit und Anorthit, welche in jedem Verhältnisse zusammenkrystallisieren, chemisch sehr verschieden, da der erste ein Trisilikat ($Na_2 Al_2 Si_6 O_{16}$) und der letzte ein Singulosilikat ($Ca_2 Al_4 Si_4 O_{16}$) ist. Versuche, um in beiden Formeln eine scheinbare Analogie hervorzurufen, indem man die erste als $\left\{\begin{matrix} Na_2 Al_2 \\ Si_2 \end{matrix}\right\} Si_4 O_{16}$ und die zweite als $\left\{\begin{matrix} Ca Al_2 \\ Ca Al_2 \end{matrix}\right\} Si_4 O_{16}$ schrieb, müssen, wie Rammelsberg[1]) zeigte, als verfehlt betrachtet werden, da durch eine derartige Substitution von $Si_2$ durch $Ca Al_2$ der grösstmöglichen Willkür Thür und Thor geöffnet wird, indem hier gar keine Rücksicht genommen wird auf den grundverschiedenen chemischen Charakter der zwei Basen $Ca O$, $Al_2 O_3$ einerseits und der Säure $SiO_2$ andererseits. Eine derartige Substitution ist vom chemischen Standpunkt durchaus unerlaubt. Nach unseren jetzigen chemischen Ansichten können wir zwei Salze, wovon das eine dreimal mehr Säure enthält als das andere, nicht für chemisch analog erklären.

Es berechtigt uns dieses Beispiel (da es vielleicht von allen isomorphen Gruppen die am gründlichsten untersuchte ist, und die Mischkrystalle in übergrosser Zahl analysiert und auf ihre krystallographischen und optischen Eigenschaften untersucht sind), die chemische Analogie,

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie 1884, II, 67.

welche meistens als die hervorragendere Eigenschaft isomorpher Stoffe gilt, als nicht unbedingt notwendig zu erklären.

Wir sehen daraus, dass, wenn wir also streng an der Kombination der drei Bedingungen Mitscherlichs festhalten wollen, wir ausgezeichnet isomorphe Stoffe ausschliessen müssen.

Versuchen wir, eine der drei Bedingungen als die eigentlich entscheidende zu betrachten, wobei die beiden anderen dann als sekundäre anzusehen sind, so leuchtet sofort ein, dass weder die chemische noch die krystallographische Analogie hierzu brauchbar sind, da bekanntlich durchaus nicht alle chemisch analogen Stoffe isomorphe sind und ebensowenig dies bei Stoffen von sehr ähnlicher Krystallform — sowohl bezüglich des Systems als der Winkel — der Fall ist.

Unendlich viel bedeutender ist die dritte Eigenschaft. Es ist dies früher schon Kopp aufgefallen, der in dem Vermögen der Bildung homogener Mischkrystalle das Wesen der Isomorphie erblickte, während er die Analogie der Zusammensetzung und der Krystallform mehr als Folgen, nicht aber als Bedingungen der Isomorphie auffasste.

Ich glaube denn auch, die Koppsche Auffassung als die beste jetzt existierende betrachten zu müssen, und deshalb in der Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens zweier Substanzen in willkürlichen Verhältnissen die eigentliche Bedingung ihres Isomorphismus zu sehen.

Meiner Meinung nach wird es jedoch in praktischer Hinsicht ein schärferes Kriterium geben, als das Zusammenkrystallisieren, denn wenn hierauf zu einseitig der Nachdruck gelegt wird, so kann uns dies in einzelnen komplizierten Fällen des Isomorphismus im Stiche lassen, wie ich später zeigen werde.

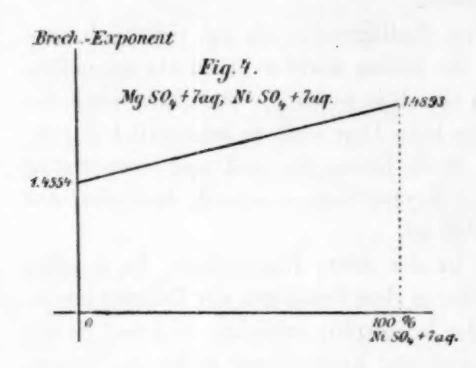
Nach meiner Ansicht kann dieser Mangel aufgehoben werden, wenn man sich nicht mit der einfachen Konstatierung des Zusammenkrystallisierens von zwei isomorphen Substanzen begnügt, sondern auch die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Mischungsreihe untersucht.

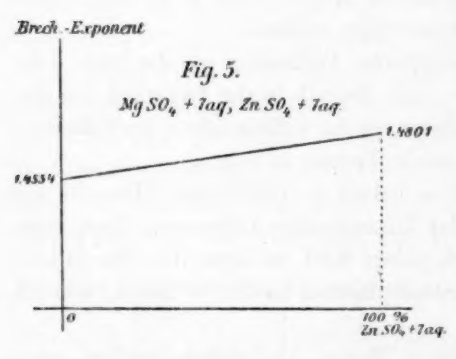
Es sei mir erlaubt, auf die in dieser Hinsicht bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen etwas näher einzugehen.

Es sind besonders französische Forscher, welche sich in der letzten Zeit mit Untersuchungen isomorpher Körper beschäftigt haben. Ihre Resultate sind grösstenteils im Bulletin de la Société française de Minéralogie niedergelegt.

Eine der schönsten Entdeckungen auf dem Gebiete des Isomorphismus haben wir Dufet zu verdanken. Sie lautet: der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung isomorpher Gemische und ihren Brechungsexponenten ist eine einfache Proportionalität.

Wenn man nämlich auf zwei senkrechte Axen die Molekularprozente des einen Bestandteiles als Abscissen und die respektiven Brechungsexponenten als Ordinaten aufträgt, giebt die Vereinigung der verschiedenen Punkte eine gerade Linie. Dufet fand im Jahre 1878 dieses Gesetz an isomorphen Gemischen von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat. Später fand er dasselbe Gesetz bei Magnesiumsulfat und Zinksulfat.




Wenn man die Resultate Dufets graphisch darstellt, so erhält man die beiden Figuren 4 und 5.

Da die untersuchten Vitriole rhombisch sind, haben sie drei Brechungsexponenten; Dufet hat zu seinen Untersuchungen den mittleren $\beta$ gewählt.

Im Jahre 1880 wurde die Allgemeingültigkeit des von Dufet gefundenen einfachen Gesetzes durch Fock[1]) bestritten, welcher zwar bei Gemischen von Strontium- und Bleihyposulfat diese Proportionalität antraf, aber nicht bei solchen von Kalium- und Thalliumalaun, ebensowenig bei solchen von Magnesiumsulfat und -chromat.

Soret[2]) in Genf zeigte darauf, dass Fock sich bei den Alaunen jedenfalls geirrt haben müsste, da, wenn man die von Soret gefundenen Werte der Brechungsexponenten von *K*- und *Tl*-Alaun benutzte, die Proportionalität wohl stattfand. Auch Mischungen von Kalium- und Ammoniumalaun bestätigten nach Soret das Dufetsche Gesetz.

Später fand Dufet[3]), dass Gemische von *Mg*-Chromat und -Sulfat so wenig homogen zu erhalten sind, dass diesen Resultaten Focks gar kein Wert beigelegt werden kann.

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **4**, 594.

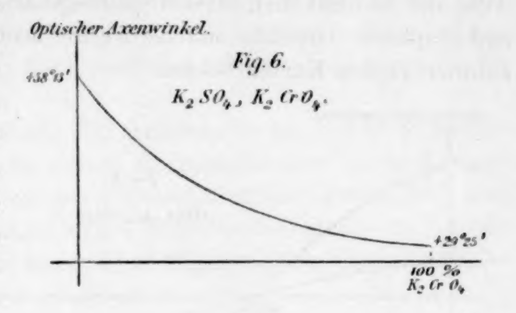
[2]) Arch. d. sc. phys. et nat. 1883, 1884. Ref. Zeitschr. f. Krystall. **11**, 197.

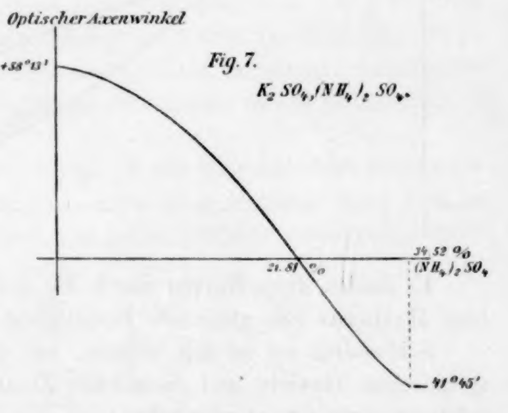
[3]) Compt. rend. **99**, 990. 1884.

Das **Dufetsche** Gesetz steht also bis jetzt genügend begründet fest.

Zahlreiche und sehr genaue Untersuchungen hat man **Wyrouboff** zu danken, welcher ohne Zweifel derjenige Forscher ist, der sich in der letzten Zeit am meisten mit Isomorphismus beschäftigt hat.

**Wyrouboff** versuchte zuerst, den Zusammenhang zwischen dem Winkel der optischen Axen bei isomorphen Gemischen und ihrer chemischen Zusammensetzung zu finden. Zu diesem Zwecke untersuchte er die Gemische von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat und später auch die von Kaliumchromat und Kaliumsulfat. Seine Resultate sind später von **Mallard** graphisch dargestellt worden: die Verbindung der verschiedenen Punkte zeigt in beiden Fällen eine recht schöne kontinuierliche Kurve (siehe Fig. 6 und 7).



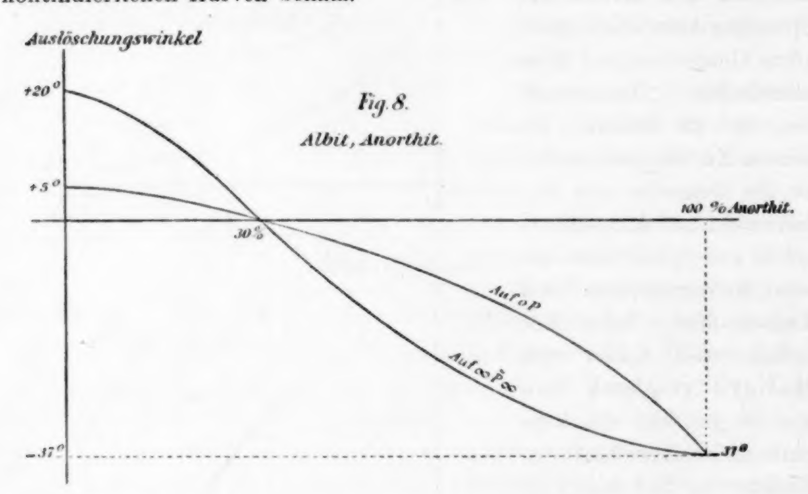

**Bodländer**[1]) untersuchte isomorphe Gemische zweier zirkularpolarisierender Substanzen (Blei- und Strontiumhyposulfat) und fand das optische Brechungsvermögen proportional mit der chemischen Zusammensetzung der Salzgemische. Man hat also wiederum eine gleich einfache Beziehung wie die **Dufetsche** für die Brechungsexponenten. Die graphische Darstellung ist also wiederum eine gerade Linie.

Eine andere optische Konstante, welche zur Untersuchung isomorpher Gemische angewendet worden ist, ist der Auslöschungswinkel bei monoklinen und triklinen Krystallen. Es ist das bekanntlich der Winkel, welcher die Lage der Auslöschung des Lichtes zwischen gekreuzten Nicols in einem Krystalle (d. h. die Lage der optischen Elastizitätsaxen) in Bezug auf eine bestimmte Krystallkante angiebt.

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **9**, 309.

Das erste und in der Mineralogie sehr epochemachende Beispiel einer derartigen Untersuchung einer isomorphen Reihe hat der leider zu früh verstorbene Max Schuster[1]) geliefert, indem er die Auslöschung der triklinen Kalknatronfeldspate, welche bekanntlich isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit sind, auf den Spaltungsflächen $oP$ und $\infty\breve{P}\infty$ bestimmte und graphisch darstellte und hierbei die beiden folgenden ausgezeichnet kontinuierlichen Kurven bekam.




Es fanden diese Kurven durch die spätere mathematische Behandlung Mallards eine glänzende Bestätigung.

Schliesslich sei es mir erlaubt, auf die Proportionalität zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung isomorpher Mischungen aufmerksam zu machen.

Wir haben also zwar noch nicht zahlreiche, aber immerhin schon einige Beispiele einer Eigenschaft isomorpher Gemische, worauf nach meinem Dafürhalten bis jetzt noch nicht genug Wert gelegt worden ist.

Nach meiner Meinung ist diese Eigenschaft aber so wichtig und charakteristisch, dass ich glaube, sie für die Hauptbedingung des Isomorphismus erklären zu können.

Ich glaube den Isomorphismus am besten wie folgt definieren zu können: Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden.

---

[1]) Tschermaks mineral. Mitteilungen **3**, 117. 1880.

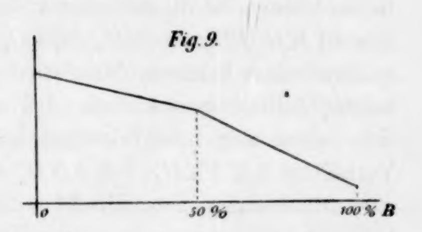
Wenn man also die Prozente des einen Bestandteils der verschiedenen Mischungen als Abscissen und die respektiven Grössen der physikalischen Eigenschaften als Ordinaten aufträgt, müssen die verschiedenen Punkte eine kontinuierlich verlaufende Kurve bilden.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, dass die gerade Linie (welche z. B. bei dem Brechungsexponent und bei dem spezifischen Gewicht auftritt) auch zu den kontinuierlichen Kurven gehört: es ist die einfachste, welche existiert.

Den Ausdruck „physikalische Eigenschaften“ nehme ich im allgemeinsten Sinne. Ich rechne hierzu sowohl die geometrischen (Krystallwinkel, Axenverhältnisse) als die optischen Eigenschaften (Brechungsindex, Auslöschungswinkel, optischer Axenwinkel, Dispersionskonstante etc.); ferner das spezifische Gewicht, die thermischen Eigenschaften, den Elastizitätsmodul, das elektrische Leitvermögen etc.

Man könnte vielleicht meinen, dass obige Definition eine notwendige Konsequenz der Koppschen Auffassung sei, wobei das Vermögen, in jedem Verhältnis zu homogenen Mischkrystallen zusammenkrystallisieren zu können, als Hauptbedingung für die Isomorphie zweier Substanzen betrachtet wird.

Dies würde der Fall sein — und ich würde sofort statt meiner Definition die einfachere annehmen —, wenn schon bewiesen wäre, dass ein derartiges Zusammenkrystallisieren in jedem Verhältnis notwendigerweise eine kontinuierliche physikalische Kurve lieferte. Obwohl dies zwar für die meisten einfacheren Fälle von Isomorphismus sehr wahrscheinlich ist, so ist es durchaus nicht bewiesen, dass es in allen Fällen stattfinden muss.




Es könnte z. B. der Fall vorkommen, dass zwei Substanzen $A$ und $B$ zwar in allen möglichen Verhältnissen zusammenkrystallisieren, dass man aber, wenn man die spezifischen Gewichte oder die Brechungsexponenten der zahlreichen Mischkrystalle untersuchte, für die graphische Darstellung eine geknickte Gerade fände (siehe Fig. 9).

Nach der einfachen Definition würde man den Schluss ziehen, dass die Körper $A$ und $B$ ausgezeichnet isomorph sind, weil alle möglichen Mischkrystalle vorkommen können, während jedoch die physikalischen Eigenschaften beweisen, dass zwar zwischen $A$ und dem Doppelsalz $A + B$ eine richtige Isomorphie herrscht, ebenso zwischen $B$ und $A + B$, aber

durchaus nicht zwischen *A* und *B* direkt. Es sind also nicht zwei, sondern drei Substanzen, die zwei ganz unabhängige Mischungsreihen bilden. Die Diskontinuität würde auch wahrscheinlich bei jeder anderen physikalischen Eigenschaft, welche keine gerade Linie, sondern eine Kurve giebt, auftreten, indem auch bei 50 Molekularprozent eine scharfe Knickung in dieser Kurve vorkommen würde.

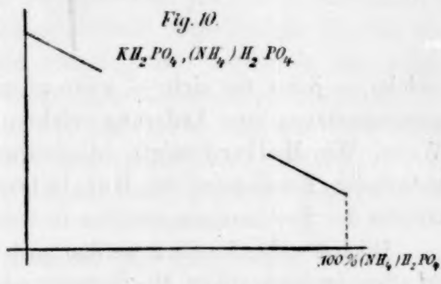
Es sind dies subtile Fälle des Isomorphismus, welche aber viel öfter vorkommen, als man vermutet. Unter anderem scheint dies bei der Isomorphie von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ der Fall zu sein. Hier findet wahrscheinlich, wie Groth vermutet[1]), keine direkte Isomorphie zwischen beiden statt, sondern es ist ein Doppelsalz $CaMgC_2O_6$ (Normaldolomit) vorhanden, welches nach der einen Seite vielleicht mit $CaCaC_2O_6$ und nach der anderen mit $MgMgC_2O_6$ eine Mischungsreihe bildet. Bei den *Fe*- und *Ni*-Sulfiden und -Arseniden, ebenso bei $K_2SO_4$ und $Na_2SO_4$ kommen ähnliche Fälle vor. Es wäre zu wünschen, dass man gerade diesen schwierigen Fällen eine eingehende Untersuchung widmete, denn nur sie und nicht die Fälle des einfachen Isomorphismus können uns vorwärts bringen.

Es existieren aber noch andere Fälle, wo die Definition des Zusammenkrystallisierens uns im Stiche lässt. Es giebt nämlich Salze, welche ausgezeichnet isomorph sind und dennoch keine komplette Mischungsreihe bilden. Eine Gruppe, bei welcher ich dies zufälligerweise habe konstatieren können, ist die der sauren Phosphate des Kaliums und Ammoniums. Sowohl $KH_2PO_4$ als $(NH_4)H_2PO_4$ krystallisieren in grossen wasserhellen quadratischen Prismen. Man würde hier also ein ausgezeichnetes Zusammenkrystallisieren erwarten. Ich war deshalb sehr erstaunt, zu sehen, dass, wenn man zehn Lösungen bereitet, in welchen die Salze im resp. Verhältnis $9K\,1NH_4$, $8K\,2NH_4$ etc. auftreten, nur in den vier äussersten Mischungen gute Mischkrystalle entstehen. Man kann also nur kalireiche und ammoniumreiche Krystalle erhalten, während die Mischkrystalle von $7K$ bis $3K$ nicht auftreten: es bilden sich bei diesen mittleren Mischungen nur warzenförmige, trübe Aggregationen, niemals aber grosse, klare Krystalle: die beiden Phosphate können sich also nur mischen, wenn eines derselben vorwiegt. Worin diese Erscheinung ihren Grund hat, ist mir noch nicht klar (vielleicht in der verschiedenen Grösse oder in der abweichenden Form der Krystallmoleküle, so dass nur ein paar Moleküle des einen Salzes zwischen denen des anderen Platz finden können, ohne das ganze Krystallgebäude instabil zu machen).

---

[1]) Tabell. Übers. d. Mineralien, 1882, S. 45.

Ich habe die Sache nicht weiter experimentell verfolgt, aber man kann sich den Fall denken, dass, wenn man die guten Mischkrystalle auf das spezifische Gewicht oder den Brechungsexponenten untersucht, man für die graphische Darstellung zwei Stücke einer geraden Linie erhält, welche bei ihrer Verlängerung ineinander fallen würden, wie Fig. 10 andeutet.




Da wir nun wissen, dass für unzweifelhaft isomorphe Substanzen eine derartige Proportionalität besteht, so brauchen wir kein Bedenken zu tragen, die Gruppe der beiden Phosphate für isomorph zu erklären, obwohl eine Mischung in allen Verhältnissen — wenigstens unter gewöhnlichen Umständen — nicht möglich ist.[1])

Nach meiner Ansicht ist es also ratsam, zwar in der Fähigkeit des Zusammenkrystallisierens zu homogenen Mischkrystallen das Wesen der Isomorphie zu suchen, jedoch als entscheidendes Kriterium die Kontinuierlichkeit der physikalischen Kurve anzunehmen.

Ich will jedoch nicht bestreiten, dass dieses Kriterium ein vorläufiges ist und später durch ein präziseres ersetzt werden kann. Vielleicht liessen sich sogar in dieser Hinsicht einige Vermutungen aussprechen; das Gesetz der Proportionalität von Brechungsindex und spezifischem Gewicht mit der chemischen Zusammensetzung berechtigt uns schon einigermassen zu der schon früher von Mallard angedeuteten Annahme, dass isomorphe Mischungen solche sind, in welchen die physikalischen Eigenschaften der Bestandteile rein additiv auftreten.

Die Proportionalität des spezifischen Gewichtes zeigt uns, dass die homogenen Mischkrystalle zwar innige, aber doch rein mechanische Mischungen sind, wobei jede Spur von Kontraktion (oder Dilatation) ausgeschlossen ist, während bei Mischungen von Metallen oder Flüssigkeiten die letztere Erscheinung ziemlich häufig ist.

Das additive Auftreten einer physikalischen Eigenschaft verrät sich algebraisch durch eine Proportionalität ($y = ax + b$), also in der graphischen Darstellung durch eine gerade Linie, wie dies beim spezifischen Gewicht und beim Brechungsexponent der Fall ist. Dass andere optische

---

[1]) Eine derartige Lücke in der geraden Linie, resp. Kurve, kann natürlich niemals als Einwand gegen die Kontinuierlichkeit derselben erhoben werden.

Konstanten, z. B. der optische Axenwinkel, eine Kurve bildet, steht mit dem additiven Charakter durchaus nicht in Widerspruch, da bekanntlich dieser Winkel eine Funktion von den drei Brechungsexponenten ist,

$$\cos V = \sqrt{\frac{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}}},$$

welche — jeder für sich — zwar proportional mit der chemischen Zusammensetzung eine Änderung erfahren, aber durchaus nicht in gleicher Weise. Wie Mallard zeigte, ist die Kurve der optischen Axenwinkel eine notwendige Konsequenz des Dufetschen Gesetzes, also des additiven Auftretens der Brechungsexponenten in isomorphen Mischungen.

Höchst wahrscheinlich werden auch alle anderen physikalischen Eigenschaften in isomorphen Mischungen additiv auftreten. Jedoch wäre es voreilig, dies ohne eingehendere Experimente bestimmt zu behaupten. Auch ist es oft schwierig, vorher zu bestimmen, welche algebraische Form die physikalische Konstante, für welche die Additivität zutrifft, haben wird.

Ich ziehe deshalb vor, einstweilen das Kriterium des Isomorphismus in der kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb der Mischungsreihe zu suchen, an Stelle einer jetzt noch nicht erlaubten Verallgemeinerung des additiven Charakters aller physikalischen Eigenschaften.

Die erste Methode hat auch den besonderen Vorteil, dass sie uns erlaubt, rein empirisch zu verfahren: man braucht nur von einer genügenden Menge Mischkrystalle eine physikalische Konstante und die chemische Zusammensetzung zu bestimmen und nachher graphisch darzustellen, um über den kontinuierlichen Verlauf der Kurve urteilen zu können, ohne sich weiter mit dem mathematischen Zusammenhang beider einzulassen, welcher oft ziemlich kompliziert sein kann. Auf diese Weise hat z. B. Max Schuster aus der kontinuierlichen Änderung der Auslöschungsschiefe die Isomorphie der Plagioklase überzeugend nachgewiesen, während erst später Mallard die empirischen Formeln Schusters rationell ableitete.

Jedenfalls ist es nach meiner Ansicht dringend nötig, in jedem einzelnen Fall von Isomorphismus die ganze Mischungsreihe auf wenigstens eine ihrer physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Es wird dies heutzutage fast ausnahmslos versäumt.

Es liegt, wie ich glaube, die Hauptursache des heutigen Mangels an Übereinstimmung in der Lehre der Isomorphie darin, dass man nur auf die Analogie in Zusammensetzung oder in Krystallform der reinen Be-

standteile achtet und fast immer versäumt, die wichtigste und für die Isomorphie wesentlichste Eigenschaft, die des Zusammenkrystallisierens, zu prüfen.

Wie kompliziert die Sache oft sein kann, zeigen folgende Beispiele. Mitscherlich selbst hat Baryumpermanganat ($BaMn_2O_8$) wegen der Analogie der Krystallform mit Natriumsulfat ($Na_2SO_4$) isomorph erklärt und glaubte anfänglich, dass sie deshalb eine ähnliche Formel besässen. Obwohl dies schon längst widerlegt ist, werden in den Lehrbüchern der Chemie noch immer beide Salze als isomorph aufgeführt.

Im Jahre 1880 fand Wyrouboff auf Grund von sehr akkuraten Winkelmessungen, dass $K_2CrO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und $K_2Cr_3O_{10}$, obwohl in drei verschiedenen Krystallsystemen krystallisierend, ziemlich ähnliche Krystallwinkel besitzen.

Auch betrachtete er andere chemisch ganz verschiedene Körper wie $Na_2CrO_4 + 2$ aq. und $Na_2SO_4$ für isomorph; weiter auch $KHSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$.

Scheibler[1]) erklärte einige von ihm dargestellte metawolframsaure Salze trotz ihres ganz verschiedenen Krystallwassergehaltes wegen auffallender Formenähnlichkeit für isomorph.

Wir haben also hier gut untersuchte Beispiele von grosser Formanalogie und gänzlich abweichender chemischer Zusammensetzung. Besteht in diesen Fällen wirklich Isomorphismus? Nach meiner Ansicht kann die Sache nicht ohne den Nachweis entschieden werden, dass Mischkrystalle entstehen und ohne die Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften.

Topsoë hat im Jahre 1882 krystallographische Untersuchungen publiziert über einige homologe Substanzen, nämlich über die Doppelsalze von $HgCl_2$, $PtCl_4$ und $AuCl$ mit den substituierten Ammoniumchloriden $N(CH_3)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Cl$ etc. Er fand hierbei Gruppen mit sehr merkwürdigen Winkelanalogien, wie das folgende Beispiel zeigt.

| Chemische Formel | Krystallsystem | Pyramidenwinkel |
|---|---|---|
| $PtCl_4$, $2N(CH_3)_4Cl$ | Regulär | 70° 32′ |
| $PtCl_4$, $2N(C_2H_5)(CH_3)_3Cl$ | „ | 70° 32′ |
| $PtCl_4$, $2N(C_2H_5)_2(CH_3)_2Cl$ | Quadratisch | 70° 43′ |
| $PtCl_4$, $2N(C_2H_5)_3(CH_3)Cl$ | „ | 70° 49′ |
| $PtCl_4$, $2N(C_2H_5)_4Cl$ | Monoklin | 69° 19′ |

[1]) Journ. f. pr. Chem. 83, 273.

Wir haben hier also eine sehr grosse Übereinstimmung sowohl in chemischer Zusammensetzung als in Krystallwinkelwerten, und doch einen sehr grossen Unterschied im Krystallsystem. Herrscht hier echter Isomorphismus?

Dergleichen geringe Winkeldifferenzen sind um so merkwürdiger, als man bei Substanzen mit echter Isomorphie zuweilen viel grössere Differenzen antrifft. So hat z. B. $KH_2AsO_4$ einen Pyramidenwinkel $= 86^{\circ}34'$ und $(NH_4)H_2AsO_4$ einen solchen von $90^{\circ}41'$. Die Differenz ist also mehr als $4^{\circ}$. Beide Salze sind jedoch quadratisch, haben ähnliche Zusammensetzung und krystallisieren zusammen.

Im Jahre 1884 publizierte der geniale Forscher Mallard, welcher durch seinen klaren Blick und seine umfassenden mathematischen Kenntnisse der Mineralogie schon bedeutende Dienste geleistet hat, eine Arbeit[1]), worin er zeigte, dass Winkelanalogien keineswegs besonders merkwürdig seien — wie man bis dahin allgemein annahm —, sondern im Gegenteil äusserst oft vorkommen. Nicht nur im regulären Krystallsystem, wo natürlich eine absolute Gleichheit der Krystallwinkel vorhanden sein muss, sondern auch in allen anderen Krystallsystemen wird eine Winkelähnlichkeit, sowohl bei Mineralien als bei künstlich dargestellten Verbindungen, ausserordentlich häufig angetroffen.

Durch diese geistreiche Entdeckung Mallards ist nach meiner Meinung das Studium der Isomorphie in ein ganz neues Stadium getreten, und nunmehr die Formanalogie, welcher früher eine so hohe Bedeutung beigelegt wurde, fast ganz wertlos geworden.

Es ist zur Genüge bekannt, dass unter den zahlreichen Fällen von Formanalogie zwei verschiedene Arten unterschieden werden können: die eigentlich isomorphen und die isogonen Körper. Bei den ersten tritt chemische Analogie auf, bei den zweiten fehlt diese. Diese Untersuchung ist ein höchst wichtiger Schritt für die richtige Erfassung des Isomorphismus.

Groth hat bekanntlich den Namen Morphotropie vorgeschlagen für Fälle, wo die Änderung der Krystallwinkel durch den Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe eine gewisse Gesetzmässigkeit aufweist. Auch Hintze hat auf dergleichen Gesetzmässigkeiten bei der Substitution in organischen Verbindungen aufmerksam gemacht, während Strüver sie bei anderen Substitutionen nicht auffand.

Meine Ansicht über diesen Gegenstand ist die folgende.

Die Unterscheidung von isogonen und isomorphen Körpern ist eine

---

[1]) Bull. Soc. Min. 7, 349.

vortreffliche, jedoch möchte ich nicht, wie es jetzt geschieht, die Unterscheidung beider in der chemischen Analogie suchen. Aus den vorher angeführten Untersuchungen Hiortdahls geht hervor, dass Analogie der Krystallwinkel und der chemischen Formeln wahrscheinlich noch durchaus keine isomorphen Körper geben. Viel mehr als auf die chemische Analogie ist der Schwerpunkt darauf zu legen, dass bei zwei isomorphen Körpern die Mischkrystalle unmerklich physikalisch und morphologisch ineinander übergehen müssen.

Es steht diese Erscheinung in einem sehr schroffen Gegensatz zu der Morphotropie. Wenn man in einem organischen Körper successive die *H*-Atome durch *Cl* oder $CH_3$ oder $NH_2$ etc. substituiert, so wird jedesmal die Gestalt eine bestimmte Änderung erleiden; diese geht jedoch sprungweise, also keineswegs kontinuierlich vor sich. Es ist das also eine ganz andere physikalische Erscheinung als der Isomorphismus.

Man hat vielleicht bis jetzt zu früh erwartet, Gesetzmässigkeiten in der Gestaltsänderung durch die successiven Substitutionen anzutreffen, und ist hierin oft getäuscht worden. Nach meiner Ansicht haben wir vorläufig nur nötig, die sprungweise oder die kontinuierliche Änderung der Eigenschaften zu konstatieren, um zu unterscheiden, ob ein Fall von Morphotropie oder von Isomorphie vorliegt.

In dieser Hinsicht sind sowohl die morphologischen als die physikalischen Eigenschaften brauchbar, da sich sowohl die Krystallwinkel als das spezifische Gewicht oder der Brechungsindex allmählich oder plötzlich ändern können.

Die noch jetzt herrschende Vorliebe, bei derartigen Untersuchungen die Krystallform als massgebend anzusehen, kann man als einen Rest früherer Anschauungen betrachten, wo die Wissenschaften noch in ihren deskriptiven Stadien sich befanden: alles, was dem Auge direkt entgegentrat, wurde mit Vorliebe untersucht. Es ist aber die Krystallgestalt nichts weiter als eine physikalische Eigenschaft wie alle anderen, und in Fällen, wo man den physikalischen Einfluss der chemischen Änderung der Substanz studieren will, wegen der oft nur geringen Änderung der Krystallwinkel wahrscheinlich eine der am wenigsten dankbaren: optische Untersuchungen werden vielleicht, ebenso wie sie es bei der Isomorphie gethan haben, viel rascher Gesetzmässigkeiten auch bei der Morphotropie entdecken lassen.

Es sei mir erlaubt, noch ein paar Worte über die beiden Namen zu sagen. Obschon nach meinem Dafürhalten sowohl die Isomorphie als die Morphotropie künftig mehr physikalische als morphologische Erscheinungen sein werden, halte ich es vorläufig für ratsam, die alten Namen zu be-

halten, wenngleich z. B. der Name „Isomorphie“ durchaus nicht die Erscheinung der kontinuierlichen Änderung ausdrückt und ja weiter nichts besagt als Gleichheit der Formen.

Obwohl also der denkbar schlechteste Name, ist er jedem so geläufig, und jeder erinnert sich sofort der Erscheinung in ihrer ungetrübtesten Form (z. B. des ideal isomorphen Zusammenkrystallisierens von Magnesiumsulfat und Zinksulfat), dass ich glaube diesen alten Namen — auch aus Pietät gegen den Entdecker — behalten zu müssen.

Den Namen Morphotropie möchte ich auf diejenige Erscheinung beschränkt wissen, bei welcher mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung, z. B. durch successive Substitutionen, jedesmal eine bestimmte, aber plötzliche Änderung der Krystallgestalt oder der physikalischen Konstanten verbunden ist. Hierbei wird also ganz davon abgesehen, ob man in dieser Änderung eine Gesetzmässigkeit entdecken kann oder nicht.

Der Name Isogonismus mag nur da angewendet werden, wo zufällige äussere Krystallanalogien bei chemisch ganz verschiedenen Verbindungen auftreten, wie z. B. bei Borax und Augit, Alaun und Bleiglanz, Chlorit und Zinnober etc.

Zum Schluss noch ein paar Worte über die wahrscheinliche Zukunft der Isomorphie und Morphotropie.

Das Gebiet der Morphotropie ist jedenfalls ein viel grösseres als das der Isomorphie. Einer isomorphen Gruppe stehen Dutzende von morphotropischen Reihen gegenüber. Ich brauche nur hinzuweisen auf Salze mit verschiedenem Säuregehalt, wie z. B. die von Wyrouboff untersuchten Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromate des Kaliums; auf die Salze mit verschiedenen Säuremodifikationen, z. B. diejenigen der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure; auf Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt, z. B. $Na_2SO_4$, welches mit 0, 1, 2, 7 und 10 Molekülen Wasser krystallisiert, ohne der organischen Chemie mit ihren unzähligen Substitutionen zu gedenken.

Auch die Aufgabe der Morphotropie ist eine viel höher greifende: ihr Endziel ist, den lange angestrebten Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform zu finden.

Dagegen ist auch das Studium der Morphotropie ein viel schwierigeres, als das der Isomorphie. Bei der letzteren können wir Gesetzmässigkeiten, wie das Gesetz von Dufet oder Bodländer, ohne sehr grosse Mühe auffinden; ja wir brauchen uns nicht mit der graphischen Kurve oder der empirischen Formel zufrieden zu geben, sondern wir können — wie Mallard gezeigt hat — sogar die rationelle auffinden.

Dieses „Dankbarersein“ der Arbeit liegt in der eigentlichen Natur der Kontinuierlichkeit. Wenn wir nur eine genügend grosse Zahl Punkte der graphischen Kurve bestimmt haben, springt die Gesetzmässigkeit uns oft direkt in die Augen, wenn wir die Punkte ungezwungen durch eine Kurve oder eine gerade Linie vereinigen können.

Unendlich viel schwieriger ist es, in einer Reihe von plötzlich variierenden Zahlen (seien es Werte von Krystallwinkeln oder von physikalischen Konstanten) Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Diese können sehr versteckt liegen, und es gehören eine grosse Menge Beobachtungen und gleichzeitig ein glücklicher Blick dazu, das Gesetz herauszufinden. Ein grosses Hindernis bei dem Studium der morphotropischen Gesetzmässigkeiten ist weiter die ziemlich geringe Zahl der Glieder einer Reihe. Wenn wir ein Salz, z. B. Alaun, mit 0, 1, 2, 3, 4 etc. bis 24 Molekülen Krystallwasser darstellen könnten, wäre aus diesen 25 Beobachtungen vielleicht ein Schluss zu ziehen möglich. Leider zeigen die meisten Salze nicht einmal gleiche Intervalle in der Anzahl ihrer Wassermoleküle.

Deshalb ist das Studium der Isomorphie mit ihrem beschränkteren Gebiet und weniger hochstrebendem Ideale eine dankbarere Aufgabe. Ob sie in ihrer geänderten Form der Chemie und Mineralogie viele Dienste erweisen wird, ist jedoch gar nicht vorauszusehen, und es würden Spekulationen in dieser Hinsicht zwecklos sein.

---

# Über ein neues Spektrophotometer.

Von

G. Hüfner.

(Mit Tafel XII.)

Vor einer Reihe von Jahren beschrieb ich im Journal f. pr. Chemie (Neue Folge **16**, 301 bis 305) ein für die Zwecke der quantitativen Spektralanalyse konstruiertes Photometer, das auf die Anwendung polarisierten Lichtes und auf das sogenannte Kosinusquadratgesetz gegründet war. Vor der Kollimatorspalte dieses Apparates befand sich ein Spiegelpaar, durch welches nur die eine und zwar die obere Hälfte des Spaltes polarisiertes Licht erhielt, während die untere von gewöhnlichem Lichte getroffen ward. Der untere Rand des einen Spiegels[1]) lieferte die nötige scharfe Grenze für die beiden übereinanderstehenden, auf ihre Lichtintensität zu vergleichenden Spektren, und ein Rauchglaskeil diente dazu, die untere Spalthälfte von vornherein ebenso dunkel zu machen, wie die obere, deren Helligkeit gegenüber derjenigen der unteren infolge der durch Spiegelung bewirkten Polarisation schon stark vermindert war.

Durch diese Konstruktion war der Apparat mit zwei Übelständen behaftet, die es zwar nicht verhinderten, dass derselbe in den Händen eines sorgsamen und geübten Beobachters ein sehr wertvoller Messapparat werden und auch längere Zeit bleiben konnte, die aber doch, um ihn allgemeiner brauchbar zu machen, eine Abhilfe dringend erforderten. Der eine Übelstand war die geringe Intensität, welche das in den Apparat hineingesandte Licht, auch wenn es nicht erst durch ein absorbierendes Mittel geschwächt worden, schon ohnedies besass; der andere das Nichtzusammenfallen der die Horizontalgrenze der beiden Spektren liefernden Spiegelkante mit der Ebene des lichtgebenden Spaltes. Der erstere Übelstand nötigte zu einer übergrossen Erweiterung (bis zu 0·5 mm Breite) dieses Spaltes, was wieder Unreinheit und Verwaschensein des Spektrums zur Folge hatte; der zweite erschwerte die genaue Orientierung über die

---

[1]) Man vergl. die a. a. O. beigefügte Tafel II, Fig. 4.

Lage der untersuchten Spektralregion und verstärkte seinerseits die oben gerügte üble Folge des ersten.

Einzelne Vereinfachungen und Verbesserungen, die der Apparat allmählich in anderer Beziehung erfuhr, wurden bereits zu verschiedenen Malen und an verschiedenen Orten [1]) mitgeteilt; aber erst vor kurzem ist es gelungen, auch jene obenerwähnten Übelstände zu beseitigen, und zwar ohne dass es nötig geworden ist, auf das Prinzip bloss einseitiger Polarisation und die Anwendung des Kosinusquadratgesetzes zu verzichten.

Fig. 1 auf Tafel XII giebt eine schematische Darstellung des Ganges, den beim neuen Apparate die von der Lampe kommenden Strahlen zunächst durch die verschiedenen Medien bis zum Spalte und von da weiter im Kollimatorrohre nehmen. Seien *a*, *a* die das Absorptionskästchen zusammensetzenden Glasteile, *c* der mit diaphaner, Licht absorbierender Flüssigkeit erfüllte Raum desselben, *b* der bekannte Schulzsche Körper, *d* ein kleiner Nicol, *e* ein Rauchglas, *f* ein mit zwei planparallelen Flächenpaaren versehener Flintglaskörper, *h* dessen die scharfe Grenze zwischen dem oberen und unteren Lichtbündel bildende Horizontalkante, *g* die Ebene des Kollimatorspaltes und *r*, *r'* die beiden von der Lampe ausgehenden Strahlenbündel, welche allein zur Verwendung kommen. Man sieht nun, 1) wie das durch den Nicol polarisierte Strahlenbündel *r'* durch den Glaskörper *f* nach oben gelenkt, während der gewöhnliche, unpolarisierte Strahl *r* dadurch nach unten geworfen wird; 2) dass die Kante *h* so nahe an die Ebene *g* gerückt werden kann, dass beide so gut wie zusammenfallen und dass folglich bei geeigneter Einstellung des Fernrohres die Fraunhoferschen Linien gleichzeitig und gleich scharf mit jener als sehr zarte Horizontallinie erscheinende Kante gesehen werden, und endlich 3) dass die ebene Grenze zwischen dem Schulzschen Körper *b* und der Flüssigkeit in *c* innerhalb eines Zwischenraumes von 2 mm auf oder ab verschoben werden darf, ohne jemals als die beim Apparate mit Doppelspalt so störende dicke dunkle Linie zu erscheinen.

Damit ist zunächst das Problem gelöst, die Fraunhoferschen Linien deutlich und scharf in die gleiche Ebene zu zwingen, wie die Horizontalgrenze der beiden Spektren.[2]) Allein dafür ist ein neuer Fehler geschaffen; denn infolge der Grösse des Einfallswinkels, unter welchem beide Strahlen auf *f* auffallen, kommt nun auch Strahl *r* nicht ohne teilweise Polarisa-

[1]) Carls Repertorium **15**, 116—118. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **4**, 10—13. Pflügers Archiv **36**, 13—17.

[2]) Die Lösung dieses Problems ist lediglich das Verdienst unseres trefflichen Tübinger Universitätsmechanikers, Herrn Eugen Albrecht.

tion davon. Indessen auch dieser Fehler wird — worauf mich zuerst mein verehrter Freund und Kollege Braun hinwies — beseitigt, d. h. der dem Strahle *r* beigemischte Bruchteil polarisierten Lichtes wird wieder ausgeschieden, indem man den Strahl nötigt, auf das aus dem gleichen Flintglase gefertigte Dispersionsprisma des Apparates, dessen brechende Kante ja um 90° gegen die Kante *h* des Glaskörpers *f* gedreht ist, unter dem gleichen Einfallswinkel, wie auf *f*, der dann aber zugleich der Winkel kleinster Ablenkung sein muss, aufzutreffen. Kennt man daher nur erst diesen letzteren Winkel, so kann man, da derselbe = dem Einfallswinkel *i*, sogleich auch die Grösse angeben, welche der Winkel *y* des Glaskörpers *f* (s. Fig. 1) haben muss; denn derselbe ist $= 2\,(90^0 - i)$.

Bestehen beide Körper aus Glas von dem gleichen Brechungsvermögen, so ergiebt sich die Forderung gleicher Einfallswinkel für beide, bei um 90° gedrehter Reflexionsebene des einen, als selbstverständlich, und zwar wird diese Forderung in unserem besonderen Falle völlig unabhängig von der Gültigkeit der bekannten Fresnelschen Formeln, d. h. sie bleibt vollberechtigt, mögen die aus Fresnels Formeln sich ergebenden Zahlenwerte für die bei den verschiedenen Reflexionen verschwindenden Lichtmengen richtig sein oder nicht, — wenn nur eben beim Dispersionsprisma der Einfallswinkel zugleich der Winkel kleinster Ablenkung ist; denn bloss unter dieser Bedingung sind ja bei ihm Einfalls- und Ausfallswinkel, ebenso wie beim Körper *f* mit planparallelen Flächen, gleich gross und werden deshalb auch die relativen Lichtverluste, welche die einzelnen Anteile des Strahles *r* beim Durchgange durch jeden der beiden Körper infolge zweimaliger teilweiser Reflexion erleiden, gleich gross.

Ein einfaches Zahlenbeispiel wird das Gesagte erläutern. Wir machen dazu nur die übliche Annahme, das von der Lampe ausgesandte gewöhnliche Licht sei zur einen Hälfte in vertikaler, zur andern in horizontaler Richtung polarisiert. Fällt nun ein so zusammgesetzter Strahl, in unserem Falle *r*, auf den Glaskörper *f*, so wird der parallel zur Einfallsebene polarisierte (vertikale) Anteil auf seinem Wege durch den Körper vielleicht 18%, der senkrecht zur Einfallsebene polarisierte dagegen nur 2% verlieren, und in dem vom Kollimatorspalte ausgesandten Strahle *r* werden somit nur noch $50 \cdot \frac{82}{100}$ Teile vertikal und $50 \cdot \frac{98}{100}$ Teile horizontal polarisierten Lichtes enthalten sein.

Dringt nun aber der in seiner Zusammensetzung so veränderte Strahl unter dem gleichen Einfallswinkel, der zugleich der Winkel kleinster Ablenkung ist, durch das aus dem gleichen Glase geschliffene Dispersionsprisma hindurch, dessen brechende Kante aber um 90° gegen die Kante

$h$ des Körpers $f$ gedreht ist, so wird nunmehr das vertikal polarisierte Licht bis auf $\frac{98}{100}$, das horizontal polarisierte dagegen bis auf $\frac{82}{100}$ vermindert werden. Der Strahl $r$ wird daher bei seinem Austritte aus dem Prisma aus $50 \cdot \frac{82}{100} \cdot \frac{98}{100}$ Teilen vertikal und aus $50 \cdot \frac{98}{100} \cdot \frac{82}{100}$ Teilen horizontal polarisierten Lichtes, d. h. er wird wieder aus gewöhnlichem Lichte bestehen.

Bei dem hier beschriebenen Apparate beträgt der brechende Winkel des Dispersionsprismas 60°, der Brechungswinkel $r$ daher 30°, und somit, da $n$ (für Natriumlicht) $= 1{\cdot}623$, der Einfallswinkel $i$ desselben $54{\cdot}24^0$. Es musste folglich der Glaskörper $f$ so geschliffen werden, dass Winkel $y = 2(90^0 - 54{\cdot}24^0) = 71{\cdot}52^0$ oder $71^0 31'$.

Da die obere Spalthälfte durch die Polarisation verdunkelt ist, so dient die von den Lichtstrahlen senkrecht getroffene Platte $d$ dazu, die untere Hälfte vor Anfang jeden Versuchs gleich dunkel zu machen.

Infolge davon nun, dass nur die obere Hälfte des aus dem Dispersionsprisma austretenden Strahlenbündels aus polarisiertem, die untere dagegen aus gewöhnlichem Lichte besteht, ist es möglich, die Intensität des ersteren durch Drehung eines zwischen das Prisma und die Glasteile des Fernrohres eingeschalteten Nicols einfach nach dem sogenannten Kosinusquadratgesetze zu ändern, während die Intensität der anderen Hälfte durch diese Drehung keinerlei Veränderung erfährt.[1])

Bezeichnet man daher die Intensität des polarisierten Lichtstrahls $r'$, nachdem derselbe beide Nicols bei gleicher Lage ihrer Hauptschnitte (in der 0°-Stellung des Analysators) durchdrungen, mit $I$, seine Intensität nach der Drehung des Analysators um den Winkel $\varphi$ mit $I'$, so ist

$$I' = I \cos^2 \varphi.$$

Ich gebe im folgenden die ausführlichere Beschreibung der wesentlichsten Teile des neuen Apparates mitsamt den Nebeneinrichtungen, welche sich im Laufe der Jahre als praktisch erwiesen haben.[2])

Fig. 2 auf Tafel XII liefert davon eine anschauliche Übersicht. Darin bezeichnet $A$ den Träger des eigentlichen Apparates, $B$ eine optische

---

[1]) Über die Berechtigung dieses photometrischen Prinzips siehe Zöllner, Photometrische Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die physische Beschaffenheit der Himmelskörper. S. 74—77. Leipzig 1865.

[2]) Herr Universitätsmechanikus Albrecht in Tübingen liefert den Apparat samt allem Zubehör um den Preis von 650 ℳ

Bank, *C* das auf letzterer verschiebbare Stativchen, welches die Absorptionszelle trägt, und *D* die Beleuchtungslampe, die gleichfalls auf der optischen Bank verschiebbar ist. Der wichtigste Teil befindet sich, durch die Schraube *g* festgehalten, vor dem Spalte des Kollimatorrohres: es ist ein vorn offenes metallenes Kästchen, in welchem der sorgfältig geschliffene Flintglaskörper *f* derartig befestigt ist, dass die eine der beiden horizontalen Kanten desselben, in denen zwei Flächen unter spitzem Winkel zusammentreffen, erstens so unmittelbar nahe an die Ebene des Spaltes zu liegen kommt, dass man sie praktisch als in diese Ebene selber fallend betrachten kann, zweitens dass sie den Spalt gerade halbiert, d. h. ihn in eine obere und untere Hälfte teilt (s. auch Fig. 5 bei *k*). Vor dem Kästchen aber und zwar so, dass davon nur die untere Hälfte verdeckt wird, ist vermittelst der Kopfschraube *c* abermals ein kurzes Röhrenstück angesetzt, in welchem sich der kleine Nicol *a* mit einer besonderen Fassung befindet, und über dem letzteren ist eine etwa 70 mm lange, 13 bis 14 mm breite und 4 mm dicke planparallele Glasplatte *d* angebracht, die aus zwei, einem völlig farblosen und einem aus sehr schwachem Rauchglase gefertigten Keilen besteht und die sich, da ihr oberer Rand von zwei Federn fest gegen eine Metallleiste gedrückt wird, samt dieser letzteren durch ein einfaches Triebrad *e* senkrecht zur Ebene der Zeichnung verschieben lässt. Eine kleine versilberte Skala, die den Stand dieses Kompensationsglases zu markieren erlaubt, konnte auf der Zeichnung leider nicht wiedergegeben werden; dafür ist auf derselben der Schraubenstift *b* angedeutet, welcher dazu dient, die Stellung des kleinen Nicols *a* zu fixieren, bezw. zu korrigieren, dessen eigentliche Metallhülse nämlich innerhalb eines kurzen, etwas weiteren Rohres absichtlich um einige Grade drehbar gemacht ist.

Der Kollimatorspalt wird von den Schneiden zweier Schieber gebildet, deren jeder seine eigene Mikrometerschraube besitzt, und kann daher symmetrisch verbreitert bezw. verengert werden. Jede Drehung einer Schraube um einen Teilstrich der Trommel (Fig. 5 *s*, *s*) entspricht einer Veränderung der Spaltbreite um $^1/_{400}$ mm.

Der analysierende Nicol *i* (Fig. 2) ist nicht, wie bei meinem Apparate mit gerader Durchsicht (Pflügers Archiv **36**, 13 bis 17), in das Kollimatorrohr, sondern wieder zwischen das Prisma und das Okular, also in das Fernrohr, eingeschaltet. Seine Drehung wird durch die Handgriffe *l*, *l* (Fig. 2) vermittelt, welche ihrerseits wieder mit zwei Nonien (Fig. 6, *n*, *n*) verbunden sind, deren jeder sich auf dem feststehenden Teilkreise *k* (Fig. 6) innerhalb eines Bogens von 180° herumschieben lässt.

In Betreff der Einrichtung des Okularspaltes (Fig. 3), ebenso wie

hinsichtlich der Orientierungsvorrichtung, welche letztere, statt wie vormals einen horizontal liegenden, jetzt einen vertikal stehenden Teilkreis (Fig. 5, *o*, *p*) zeigt, verweise ich auf frühere Beschreibungen.[1]) Ich bemerke hier nur, dass die Hin- und Herbewegung des Fernrohres wie früher durch die Schraube *q* und die Feder *r* (Fig. 4 und 5) und diejenige des Zeigers *p* (Fig. 6) durch ein einfaches Hebelwerk bewirkt wird.

Die einzelnen Teile des gläsernen Absorptionskästchens werden durch die Feder *u* (Fig. 2, *C*) fest gegen zwei vertikale Leisten *v* des Stativchens *C* und damit zugleich dicht aneinander selbst gedrückt. Das Stativchen *C* lässt sich durch eine Schraube beliebig hoch oder niedrig stellen.

Die Petroleumlampe *D*, welche ein sehr intensives Licht erzeugt, ist oben von einem aussen geschwärzten Thonmantel umgeben, welcher zunächst auf der dem Apparate zugekehrten Seite ein metallenes Ansatzrohr mit einer grossen Objektivlinse, in deren Focus die Flamme, trägt, auf der entgegengesetzten aber mit einem breiten Schlitze versehen ist, der eine direkte Beobachtung der Flammenhöhe gestattet, für gewöhnlich indessen durch einen metallenen Schieber (Fig. 2, *y*, *z*) verschlossen gehalten wird.

Die nötige Luft wird dem 20 mm im Durchmesser haltenden Rundbrenner grossenteils von zwei einander gegenüberliegenden Öffnungen *x*, die sich im Fusse der Lampe befinden, zugeführt, zu welchem Zwecke das beiderseits offene Messingrohr, auf welchem der Docht gleitet, durch den metallenen Ölbehälter hindurch, aber in dessen Boden sorgfältig eingelötet, bis hinab in den Fuss verlängert ist. Die Schraube *w* dient zum Auf- und Abschrauben der ganzen Lampe.

Es hat sich bei meiner Lampe gezeigt, dass Flammenhöhe und Lichtstärke am raschesten konstant werden und es auch am längsten bleiben, wenn, was sich am seitlichen Ölstandszeiger erkennen lässt, der Ölbehälter nur etwa zur Hälfte mit Öl gefüllt ist und erhalten wird. Die Schätzung der Flammenhöhe ist durch seitlich vom Schlitze in den schwarzen Thonmantel hineingezeichnete Teilstriche möglich gemacht.

Die Entfernung der Flamme vom Absorptionskästchen, welches zweckmässig dicht vor den kleinen Nicol zu rücken ist, beträgt nicht weniger als 23 cm, und dabei ist die Intensität des zum Apparate gelangenden Lichtes — trotz Nicol, Rauchglas und Glaskörper *f* — noch immer so gross, dass eine Spaltbreite von $^1/_{20}$ mm vollkommen genügt, um ein sehr helles Spektrum zu liefern.

---

[1]) Carls Repertorium **15**, 116—118 und Zeitschrift f. physiolog. Chemie **4**, 10—13.

In Betreff der Benutzung der Beobachtungsdaten zum Zwecke der quantitativen Analyse verweise ich auf meine erste Abhandlung über den Gegenstand.[1]) Ich lasse hier nur noch ein paar Tabellen mit Beobachtungsdaten folgen, um zu zeigen, welchen Grad von Genauigkeit die mit dem Apparate erlangten Resultate besitzen.

Die erste Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Beobachtungen im grünen Lichte ($\lambda = 546^{\mu\mu}$), die lediglich zu dem Zwecke angestellt wurden, den wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung zu ermitteln. Dazu war die eine Hälfte des Spaltes durch ein Rauchglas verdunkelt. Es galt, die Intensität des übrig gebliebenen Lichtes zu messen. Der Nicol wurde, um den Fehler des Nullpunktes auszugleichen, einmal nach rechts und einmal nach links gedreht. Die zweite Kolumne der Tabelle enthält die bei der Drehung nach links, die fünfte die bei der Drehung nach rechts gefundenen Winkelgrössen. Die Drehung nach rechts wurde mit der rechten, die nach links mit der linken Hand ausgeführt.

| Versuchsnummer | $\varphi$ | $\delta$ | $\delta^2$ | $\varphi_1$ | $\delta_1$ | $\delta^2_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 58·8° | + 0·03 | 0·0009 | 58·3° | + 0·02 | 0·0004 |
| 2 | 59·0° | + 0·23 | 0·0529 | 58·3° | + 0·02 | 0·0004 |
| 3 | 59·1° | + 0·33 | 0·1089 | 58·3° | + 0·02 | 0·0004 |
| 4 | 58·7° | − 0·07 | 0·0049 | 58·4° | + 0·12 | 0·0144 |
| 5 | 58·8° | + 0·03 | 0·0009 | 58·5° | + 0·22 | 0·0484 |
| 6 | 58·8° | + 0·03 | 0·0009 | 58·1° | − 0·18 | 0·0324 |
| 7 | 58·5° | − 0·27 | 0·0729 | 58·0° | − 0·28 | 0·0784 |
| 8 | 58·6° | − 0·17 | 0·0289 | 58·1° | − 0·18 | 0·0324 |
| 9 | 58·6° | − 0·17 | 0·0289 | 58·4° | + 0·12 | 0·0144 |
| 10 | 58·8° | + 0·03 | 0·0009 | 58·4° | + 0·12 | 0·0144 |
| Mittel = | 58·77° | $\Sigma\delta^2 = 0·3010$ | | 58·28° | $\Sigma\delta^2_1 = 0·2360$ | |

Hieraus ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung

$$\text{für die linke Versuchsreihe} = \pm 0·12° = 0° 7' 12'',$$
$$\text{„ „ rechte „} = \pm 0·11° = 0° 6' 66''.$$

Da nun $cos^2\varphi$ im Mittel $= 0·2688$ und $cos^2(\varphi + 0·12°) = cos^2 58·89° = 0·2669$, und ferner $cos^2\varphi_1$ im Mittel $= 0·2764$ und $cos^2(\varphi_1 + 0·11°) = cos^2 58·39° = 0·2747$, so beträgt der wahrscheinliche Fehler bei der Einzelbestimmung der Lichtstärke

$$\text{in der linken Versuchsreihe} = \frac{2688 - 2669}{2688} = \frac{1}{143},$$

[1]) Journ. f. pr. Chem. Neue Folge **16**, 305 ff.

$$\text{in der rechten Versuchsreihe} = \frac{2764 - 2747}{2764} = \frac{1}{167},$$

in der That ein bemerkenswertes Zeichen für den Einfluss, welchen der Gebrauch der verschiedenen Hände auf die sichere Führung des Nonius zu üben vermag, — denn die Vergleichung der Intensitäten selbst wurde in beiden Versuchsreihen mit dem gleichen Auge ausgeführt.

Für den Praktiker, der den Apparat zur quantitativen chemischen Analyse benutzen will, handelt es sich natürlich, wie ich schon früher[1]) hervorgehoben habe, vor allen Dingen um die Frage: Sind die für uns eben noch wahrnehmbaren Unterschiede in der Intensität einzelner Farben klein genug, um so geringe Differenzen von Konzentrationen farbiger Lösungen bestimmen zu lassen, als zu unterscheiden im allgemeinen noch wünschenswert und von praktisch-chemischer Bedeutung ist? Es wird also namentlich auch auf das Lichtschwächungsvermögen der zu untersuchenden Stoffe ankommen, ob die Empfindlichkeit unseres Auges für Helligkeitsunterschiede der von ihnen geschwächten Strahlen zu einer genauen quantitativen Bestimmung derselben ausreicht. Körper mit grossem Lichtabsorptionsvermögen werden also genauere Resultate erwarten lassen, als solche mit geringem.

Folgende zwei kleine Tabellen enthalten die mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen von Blutfarbstoff erlangten Resultate. In jeder Versuchsreihe wurden zehn Einstellungen des Nonius gemacht, fünf durch Drehung des Nicols nach der einen, fünf nach der andern Seite. Jede einzelne der unter $\varphi$ angeführten Zahlen ist das Mittel von je zwei solchen Beobachtungen.

| Versuchs-nummer | $\varphi$ | $\delta$ | $\delta^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 64·7° | + 0·34 | 0·1156 |
| 2 | 64·4° | + 0·04 | 0·0016 |
| 3 | 64·4° | + 0·04 | 0·0016 |
| 4 | 64·2° | − 0·16 | 0·0256 |
| 5 | 64·1° | − 0·26 | 0·0676 |
| | Mittel = 64·36° | | $\Sigma(\delta^2)$ = 0·2120 |

Hiernach ist der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Einstellung = 0·16° und der Extinktionskoeffizient $\varepsilon$

aus $\varphi = 64{\cdot}36^0$ berechnet $= 0{\cdot}72760$,
„ $\varphi = 64{\cdot}52^0$ „ $= 0{\cdot}73266$.

[1]) a. a. O. S. 309.

Nimmt man nun $A_0$ (das Absorptionsverhältnis des sauerstoffhaltigen Blutfarbstoffs) für die gewählte Spektralregion ($\lambda = 546^{\mu} - 534^{\mu}$) $= 0{\cdot}00122$ an, so wird nach Gleichung $c = A_0 \varepsilon$

$$\text{für } \varepsilon = 0{\cdot}72760 \quad c = 0{\cdot}000888,$$
$$\text{„ } \varepsilon = 0{\cdot}73266 \quad c = 0{\cdot}000894,$$

so dass also die Einzelbestimmung von $c$, d. h. der in 1 ccm enthaltenen Gewichtsmenge Farbstoff, einen wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}66\,^0/_0$ ergiebt.

Die zweite, mit konzentrierterer Lösung in gleicher Weise ausgeführte Versuchsreihe lieferte die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen.

| Versuchs-nummer | $\varphi$ | $\delta$ | $\delta^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 76·15° | — 0·06 | 0·0036 |
| 2 | 76·35° | + 0·14 | 0·0196 |
| 3 | 76·30° | + 0·09 | 0·0081 |
| 4 | 76·15° | — 0·06 | 0·0036 |
| 5 | 76·10° | — 0·11 | 0·0121 |
| Mittel = 76·21° | | $\Sigma(\delta^2) = 0{\cdot}0470$ | |

Hiernach ist der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Einstellung $= 0{\cdot}07^0$ und der wahrscheinliche Fehler in der einzelnen Bestimmung der Farbstoffmenge, da $c$ das eine Mal $= 0{\cdot}001520$, das andere Mal $= 0{\cdot}001527$, nicht grösser als $\pm 0{\cdot}39\,^0/_0$.

Die Genauigkeit ist also eine ganz befriedigende, und man sieht auch, dass man dieselbe durch Anwendung konzentrierter Lösungen noch beträchtlich erhöhen kann.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen angefügt, die sich auf die Einrichtung eines passenden Dunkelzimmers und auf einige notwendige Bequemlichkeiten bei derartigen photometrischen Untersuchungen überhaupt beziehen.

Genaue photometrische Untersuchungen können bekanntlich nur in einem Raume vorgenommen werden, der vor dem Eindringen des Tageslichts vollkommen geschützt ist.[1]) Es ist nun zweckmässig, denselben mit einer Vorrichtung zu künstlicher Beleuchtung zu versehen, welche sich während der Beobachtung am Apparate rasch und bequem regulieren

---

[1]) In dem mir unterstellten physiologisch-chemischen Institute ist das für dergleichen eingerichtete Zimmer in der That ohne alle Fenster.

lässt. Zu diesem Ende befindet sich etwa in gleicher Höhe mit dem Tische, auf welchem der photometrische Apparat aufgestellt ist, und zwar am besten links vom Beobachter ein Gasleitungsrohr und darin, für die linke Hand bequem zu erreichen, ein mit langem, hebelartigem Griffe versehener Hahn, mittelst dessen der Zufluss von Gas zu einer über und hinter dem Kopfe des Beobachters brennenden Lampe so weit gesperrt werden kann, dass die ausströmende Gasmenge eben nur noch ein unmerkliches blaues Flämmchen, aber keine leuchtende Flamme mehr zu unterhalten vermag. Ein vorstehender Dorn verhindert an diesem Punkte das völlige Zudrehen des Hahnes. In letzterer Stellung lässt man den Hahn so lange, als man in den Apparat blickt oder den Nicol dreht, und öffnet ihn erst wieder, wenn man die Stellung des Nonius am Teilkreise ablesen will.

Ein leichter Schein, der von dem aus dem Thonmantel herausragenden Glascylinder der Lampe, sowie von den durch dieselbe erleuchteten Teilen des Apparates ausgeht, wird zweckmässig durch ein aus schwarzer Pappe hergestelltes bedachtes Gehäuse, welches einen Teil des Apparates umstellt und namentlich Lampe und Hintergrund des Zimmers verdeckt, vom Auge des Beobachters ferngehalten. Während der Beobachtung sich den Kopf und den Apparat jedesmal mit einem Tuche zu bedecken, ist unbequem.

Der Tisch, auf dem die optische Bank mit dem Apparate steht, habe die richtige Höhe, sei breit und lasse den Armen so viel Raum, dass sie bequem darauf ruhen, dass man namentlich während des Beobachtens die Ellenbogen darauf stützen kann; denn jegliche Ermüdung derselben erzeugt Unsicherheit in der Führung der Nonien und Unruhe und Ungeduld.

Tübingen, im April 1889.

---

# Ein Beitrag zur Theorie der Krystallisation.

Von

**F. Wald.**[1])

(Mit einem Holzschnitt.)

In meinen Arbeiten über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie[2]) habe ich erwiesen, dass keine dem Entropiesatz folgende Zustandsänderung vollkommen umkehrbar sein kann, so dass vollkommen umkehrbare Zustandsänderungen nur ideale, unerreichbare Grenzfälle der gewöhnlichen Zustandsänderungen sind. Da sie stets zu einem Endzustand führen müssen, schlage ich für sie die Bezeichnung finitiver Zustandsänderungen vor, im Gegensatz zu konservativen, rein mechanischen Zustandsänderungen. In den angeführten Arbeiten habe ich bewiesen, dass Zustandsänderungen, welche notwendig zu einem Gleichgewichtszustande führen (also finitive Zustandsänderungen) nur durch Zufuhr äusserer mechanischer Energie und Verwandlung derselben in minderwertige Energieformen rückgängig gemacht werden können, und dass sie dementsprechend stets mit einem Verlust an mechanischer, frei verwandelbarer Energie verbunden sein müssen. Auf Grund dieser Anschauungen (welche natürlich nur eine eigentümliche Form der Auffassung des bekannten zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie repräsentieren) kam ich unter anderem zu den nachfolgenden Ergebnissen, welche mir genügend interessant erscheinen, obwohl sie teilweise den üblichen Anschauungen widersprechen.

Meine Betrachtungen beziehen sich auf die Kohäsion. Unter Kohäsion verstehen wir jene Kräfte, welche den Zusammenhang der Teilchen eines festen Körpers bedingen, und welche sich demgemäss einer Trennung derselben widersetzen.

Die üblichen, aus der atomistischen Hypothese geschöpften Ansichten

---

[1]) Sitzungsber. der Königl. böhm. Gesellsch. der Wissensch. 1889. Aus dem Böhmischen übersetzt vom Verfasser. Chemické Listy **13**, Nr. 9 und 10.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 408; **2**, 523. Chemické Listy **12**, 169.

führen ohne Zweifel zu dem Resultate, dass die Kohäsion eine rein mechanische, der Schwere ähnliche Kraft ist. Diese Ansicht halte ich für unrichtig, denn die Kohäsion kann in der Regel nicht bloss durch Anwendung äusserer Arbeit, sondern auch durch Temperaturerhöhung (beim Schmelzen) so wie durch Adhäsion (beim Lösen) überwunden werden. Diese Vorgänge sind unzweifelhaft finitiv, denn sie erfolgen unter gegebenen Umständen stets nur nach einer Richtung und führen zu einem Gleichgewichtszustand, so dass ich zur Behauptung berechtigt bin, dass der Anfangszustand des betreffenden Körpers (und eventuell des Lösungsmittels) nur durch Aufwand äusserer Arbeit erreicht werden kann. Hieraus folgen ähnliche Konsequenzen wie aus der Dissociation chemischer Verbindungen bei höherer Temperatur; kann man die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff bei sehr hohen Temperaturen durch blosse Wärme überwinden, dann vermag man dies nicht mehr bei niederen Temperaturen, wohl aber durch gleichzeitigen Aufwand von Wärme und mechanischer Energie; dasselbe Resultat kann jederzeit auf Kosten blosser frei verwandelbarer Energie erzielt werden, auf Kosten thermischer Energie jedoch nur bei genügend hohen Temperaturen. Bei 0° kann die Kohäsion des Eises durch blosse Einwirkung der Wärme überwunden werden, woraus ich schliesse, dass dies bei niederen Temperaturen nur unter Aufwand frei verwandelbarer Energie möglich wäre. Will ich einen festen Körper in zwei Teile zerlegen, so bedarf ich dazu einer gewissen Arbeit; ich schliesse nun weiter, dass die Überwindung der Kohäsion nach gewissen Richtungen im wesentlichen ähnlich ist der Überwindung derselben nach allen Richtungen beim Schmelzen, und dass daher die hierzu erforderliche mechanische Arbeit ebenfalls einen kleinsten Grenzwert besitzt, und dass der Rest dieser Arbeit auf Kosten thermischer Energie geleistet werden kann. Aus dieser Ansicht folgt weiter, dass die durch mechanische Vereinigung zweier Stücke derselben Substanz freiwerdende Energie nicht vollständig als frei verwandelbare Energie entwickelt werden kann, sondern dass ein Teil derselben notwendig als Wärme erscheinen muss. Wäre die Kohäsion eine rein potentielle Energie, wie sie es vom Standpunkte der üblichen Ansichten zu sein scheint, dann liesse sich die erwähnte Energie vollständig als mechanische Energie gewinnen, und kein Teil derselben müsste als gebundene Energie (in Form von Wärme) auftreten, dann müsste sich diese Energie auch beim Erstarren ganz als mechanische Arbeit entwickeln lassen, und die Änderung der Aggregatzustände müsste von allen thermischen Gesetzen unabhängig sein. Ich halte daher die Kohäsion für eine der chemischen Affinität ähnliche Kraft und glaube, dass durch ihre Wirkung auftretende Energiemengen

in einen frei verwandelbaren und einen gebundenen Teil unterschieden werden müssen. Die mechanische Trennung oder Vereinigung der Teilchen eines und desselben Körpers betrachte ich daher als finitive Zustandsänderungen.

Nach bekannten, von Herrn v. Helmholtz gegebenen Formeln hängt die gebundene Energie auch von der spezifischen Wärme vor und nach der Reaktion ab, insofern dadurch bei Temperaturänderungen die Entropie geändert wird. Da indess durch mechanische Bearbeitung eines festen Körpers die spezifische Wärme nicht merklich geändert wird, dürfen wir diese Abhängigkeit vernachlässigen, und meine Ansicht lässt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$U = L + TS.$$

$U$ ist die gesamte, bei der Überwindung der Kohäsion auf der Fläche Eins absorbierte Energie. $L$ ist die mechanische (frei verwandelbare) Energie, welche zu diesem Behufe mindestens erforderlich ist, $S$ die Entropieänderung, welche hier von der Temperatur unabhängig erscheint, und $TS$ folgerichtig diejenige Wärmemenge, welche bei der Temperatur $T$ höchstens zur Überwindung der Kohäsion beitragen kann. Wird vermöge der Kohäsion die Energie $U$ entwickelt, verbinden sich also zwei Stücke einer Substanz mit der Fläche Eins zu einem Ganzen, dann wird mindestens eine $TS$-gleiche Wärmemenge und höchstens eine $L$ betragende mechanische Energie entwickelt. Nach den üblichen Ansichten wäre $S$ gleich Null und $U$ gleich $L$.

Aus der aufgestellten Gleichung folgt noch keineswegs, dass beim Schmelzpunkt $L$ gleich Null und $U$ gleich $TS$ wird, denn das Schmelzen ist die totale Überwindung der Kohäsion nach sämtlichen Richtungen, während hier nur die Überwindung derselben nach gewissen Flächen in Betracht gezogen erscheint. Im Gegenteil hat die ungeschmolzene Substanz beim Schmelzpunkt noch eine merkliche Kohäsion, woraus folgt, dass hierbei $L$ noch einen endlichen Wert hat, und dass eine den oben berührten Beziehungen entsprechende Erscheinung erst bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt eintreten könnte, wenn sie durch das indessen erfolgte Schmelzen nicht ausgeschlossen wäre.

Die Energie $L$, welche die Vereinigung zweier Stücke derselben Substanz pro Flächeneinheit in Form mechanischer Arbeit entwickelt werden könnte, kann man als potentielle Energie der Oberfläche betrachten; die an der Oberfläche gelegenen Teilchen einer festen Substanz haben die Fähigkeit, durch Vereinigung mit gleichartigen Teilchen rein mechanische Energie zu entwickeln, und meine Ansicht unterscheidet sich

von der üblichen nur dadurch, dass ich eine gleichzeitige Entwickelung von Wärme annehme, und dass nach meiner Anschauung eben deshalb die frei werdende mechanische Energie auch von der Temperatur abhängt. Da ich mich im Folgenden auf Vorgänge bei fast konstanter Temperatur beschränken werde, so entfällt die Rücksichtnahme auf die eben erwähnte Abhängigkeit, und ich hätte die bezüglichen Erwägungen unterdrücken können, wenn ich nicht gewünscht hätte, von vornherein einen möglichst allgemeinen Standpunkt einzunehmen. Jedenfalls darf ich weiterhin annehmen, dass den Oberflächenteilchen eines jeden festen Körpers eine bestimmte potentielle Energie zukommt. Hieraus ergiebt sich eine interessante Folgerung: Bei der Ausscheidung fester Körper aus Lösungen oder Schmelzflüssen erhält man in der Regel Krystalle, woraus geschlossen werden darf, dass diese Gebilde stets ein Minimum der zur Erzeugung der Oberfläche nötigen Arbeit enthalten, und dass daher ihre an der Oberfläche gelegenen Teilchen eine zwar immerhin unvollständige, aber doch möglichst weit gesättigte Kohäsion besitzen. Dieser Schluss, der auf den ersten Blick als richtig und selbstverständlich erscheint, gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass die Kohäsion keine rein mechanische, sondern eine thermodynamische Kraft ist. Mechanische Kräfte haben ein von der Zeit, der Temperatur und dem chemischen Zustand unabhängiges Potential, und vermögen daher keine finitive Zustandsänderung zu veranlassen. Eine bleibende Zustandsänderung kann nur erfolgen, wenn die mechanische Energie, welche eine Zustandsänderung zu veranlassen sucht, mindestens teilweise in minderwertige, thermische Energie übergeht. Welcher Ansicht man übrigens diesbezüglich auch sein mag, jedenfalls muss man der Oberfläche eines festen Körpers potentielle Energie zuschreiben, und muss zugeben, dass zur Erzeugung einer solchen Oberfläche mechanische Energie erforderlich ist.

Denken wir uns beispielsweise Wasser bei $0^0$ und unter gewöhnlichem Druck, und nehmen wir an, dass sich in dem Wasser ein vollkommener Eiskrystall befinde. Denken wir uns weiter, dass in dem Inneren des Eiskrystalles ein kleiner Hohlraum vorhanden sei, in welchen gerade noch ein Wassermolekül fehlt, und dass wir im stande seien, dieses Molekül von aussen an seine Stelle zu bringen. Im Inneren des Hohlraumes unterliegt das Molekül den Anziehungen sämtlicher umliegenden Eismoleküle, und sofern wir diese Anziehung als Ursache des Erstarrens betrachten, müssen wir zugeben, dass die Möglichkeit des Erstarrens für das betrachtete Molekül die denkbar grösste ist. Soll sich hingegen ein Wassermolekül blos mit der Oberfläche des Eiskrystalles vereinen, so sind die Bedingungen für das Erstarren jedenfalls viel ungünstiger; am un-

günstigsten ist offenbar der Fall, wenn sich das erste Krystallelement im Innern einer homogenen Wassermasse bilden soll, denn zu Gunsten dieser Zustandsänderung wirkt nur die Anziehung einer beschränkten Anzahl Moleküle, welche sich zu vereinigen trachten, ihr entgegen wirkt aber die ganze gegenseitige Anziehung sämtlicher Flüssigkeitsmoleküle.

Diese Betrachtung kann fast wörtlich auch auf die Ausscheidung eines gelösten Körpers aus dem verdampfenden (oder sonst wie entfernten oder veränderten) Lösungsmittel angewendet werden, woraus allgemein folgt, dass die erste Ausscheidung eines Krystallelementes gewissen Schwierigkeiten unterliegt, so dass die Krystallisation leichter fortschreiten kann, wenn in die Flüssigkeit ein fertiges Krystallelement eingeführt wird. Damit ist, wie mir scheint, die einfachste und anschaulichste Erklärung der bekannten Erscheinung der Überkaltung und Übersättigung gegeben.[1])

Oben habe ich die potentielle Energie der Oberfläche per Flächeneinheit mit $L$ bezeichnet; bei der Bildung des Krystalls muss daher die Flüssigkeit per Flächeneinheit desselben eine mechanische Arbeit $L$ leisten. Befindet sich dagegen in der Flüssigkeit ein fertiger Krystall, so wird beim Wachsen desselben nur die Arbeit für das Wachsen der Oberfläche zu leisten sein; scheidet sich auf der Oberfläche des Krystalls eine neue Schicht derselben Substanz aus, so wird für jede Flächeneinheit des Krystalls die Arbeit $L$ frei, und kann zur Bildung einer ebensogrossen, neuen Fläche benutzt werden. Mit dem Wachsen des Krystalls wächst aber auch die Oberfläche, und dies erfordert ebenfalls Arbeit.

Es drängt sich hier die Vermutung auf, dass etwa die gesamte Oberflächenarbeit für die Bildung eines Krystalls unabhängig von seiner Grösse sein könnte, indem $L$ pro Flächeneinheit derart abnehmen könnte, dass das Produkt aus der Oberfläche mit der Arbeit $L$ konstant bliebe. Sobald das erste Krystallelement gebildet wäre, hätte die Flüssigkeit keine weitere Arbeit zu leisten, indem sich die einmal gegebene Oberflächenarbeit glatt auf die neuen Flächen übertragen würde. Diese Annahme erscheint mir aber ganz unzulässig zu sein, indem die Kohäsion der Krystallflächen von der Grösse des Krystalls abhängig sein müsste, was sehr unwahrscheinlich ist. Soweit mir bekannt, sind die physikalischen Eigenschaften der Krystallflächen von der Grösse der Krystalle unabhängig, und deshalb betrachte ich weiterhin $L$ als eine Konstante. Die Bildung und das Wachsen eines jeden Krystalles ist demnach mit einem Aufwand von mechanischer Arbeit verbunden; mit anderen Worten, es wird bei der

---

[1]) Wie ersichtlich, beruht sie auf der Vereinigung der von Coppet und Ostwald gegebenen Erklärungen. Ostwald, Allg. Chem 1, 730—731.

Bildung und dem Wachsen eines Krystalls weniger mechanische und thermische Energie frei, als wenn sich die Substanz innerhalb der fertigen Oberfläche ausscheiden könnte.

Damit ein Krystall wachsen könne, müssen wir den sich ausscheidenden festen Teilchen einen gewissen Betrag von mechanischer und thermischer Energie mitteilen, denn bei der Bildung und dem Wachsen des Krystalls wird nicht die ganze Energie der Kohäsion frei, welche erforderlich wäre, um die Fesseln zu sprengen, welche die Teilchen des gelösten Körpers zu denen des Lösungsmittels ketten. Um die hierzu erforderliche Wärme braucht uns nicht bange zu sein, denn die Allgegenwart der Wärme entledigt uns dieser Sorgen. Haben wir erst den Ursprung der erforderlichen mechanischen Energie gefunden, dann wird sich die benötigte Wärmemenge von selbst einstellen.

Wir nehmen an, dass wir eine Flüssigkeit von solcher Temperatur resp. Konzentration besitzen, dass sie die feste Substanz nur in jenem Zustande der vollständig gesättigten Kohäsion auszuscheiden fähig ist, wie er den im Inneren eines Krystalls gelagerten Teilchen zukommt. Es sei dies beispielsweise Wasser, und die zugehörige Temperatur betrachten wir fernerhin als die wahre Erstarrungstemperatur. In der Natur findet nie eine Erzeugung potentieller Energie auf Kosten minderwertiger Energieformen statt, und deshalb kann Wasser bei der bezeichneten Temperatur keine Krystalle bilden, die ja ohne Oberfläche nicht denkbar sind; bei dieser Temperatur wäre ein Erstarren des Wassers nur unter Aufwand äusserer mechanischer Energie möglich. Bezeichnen wir die, bei der Bildung von Eis mit völlig gesättigter Kohäsion freiwerdende Wärmemenge per kg Eis mit $Q_1$, und ferner die absolute Temperatur des oben definierten Erstarrungspunktes mit $T_1$, so ist der Grenzwert $Q$ der Wärmemenge, welche bei einer niederen Temperatur $T$ mindestens frei werden muss, kleiner als $Q_1$.

Nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist nämlich

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \int_T^{T_1} (C_2 - C_1) \frac{dT}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + (C_2 - C_1)\, log.\, nat.\, \frac{T_1}{T},$$

wenn $C_2$ und $C_1$ die spezifischen Wärmen des Eises resp. des Wassers sind. Da $C_2$ und $C_1$ (und umsomehr ihre Differenz) gegen $Q_1$ in der Regel sehr klein sind, dürfen wir annähernd

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q}{T}$$

setzen. Der Grenzwert der notwendig als Wärme freiwerdenden Energie sinkt also mit der absoluten Temperatur. Ich habe dabei immer noch das Erstarren ohne Oberflächenarbeit im Sinn.

Die gesamte freiwerdende Energie $U$ ist aber fast unabhängig von der Temperatur:

$$U = Q_1 + (C_2 - C_1)(T_1 - T),$$

so dass bei niederer Temperatur annähernd ebenfalls die ganze Energie $Q_1$ frei wird; nun braucht aber nur die Energie $Q < Q_1$ notwendig in Form von Wärme zu erscheinen, so dass der Rest $Q_1 - Q$ in Form von mechanischer Arbeit frei werden kann. Erniedrigt man also die Temperatur einer Flüssigkeit unter ihren wahren Erstarrungspunkt, so ist damit (hauptsächlich auf Kosten der von der höheren Temperatur $T_1$ auf $T$ übergehenden latenten Wärme) eine Quelle mechanischer Energie gegeben, welche fähig ist, die mit der Bildung der Oberfläche verbundene Arbeit zu leisten. Die Stichhaltigkeit dieser für das Folgende wichtigen Behauptung kann übrigens auch a priori aus dem Satz erwiesen werden, dass die Erstarrungstemperatur unter gegebenen Verhältnissen jene niedrigste Temperatur ist, bei welcher das Erstarren eintreten kann. Haben wir ein Gemenge von fester Substanz und Flüssigkeit unter solchen Verhältnissen, dass das Erstarren oder Schmelzen nur von der niederen oder höheren Temperatur der Umgebung, also bloss vom Temperaturgefälle, abhängt, so kann bei niederer Temperatur nicht mehr das äussere Temperaturgefälle massgebend sein, sondern es muss unter denselben sonstigen Verhältnissen „von selbst“ das Erstarren eintreten. Das Gemenge hat also bei der niederen Temperatur freie Energie, und diese kann wirklich eine mechanische Arbeit, beispielsweise die zur Erzeugung der Krystalloberfläche erforderliche, leisten; ist eine derartige Leistung zum Fortgang der Erscheinung nicht erforderlich, dann kann diese freie Energie allerdings zu Gunsten der Wärme verloren gehen, aber dann beschleunigt sie den ganzen Vorgang.

Da das Erstarren thatsächlich mit einem Aufwand von mechanischer Energie auf die Bildung oder das Wachsen der Krystallflächen verbunden ist, so kann Wasser bei der oben definierten Erstarrungstemperatur, bei welcher es einer solchen Arbeitsleistung noch nicht fähig ist, nicht erstarren, wohl aber bei einer hinreichend niedrigeren Temperatur.

Dieselben Betrachtungen gelten für jede erstarrende Substanz, und mit gewissen Abweichungen auch für verdampfende Lösungen.

Nehmen wir an, dass wir eine wässerige Lösung von solcher Konzentration besitzen, dass sie beim weiteren Verdampfen nur Salz von völlig gesättigter Kohäsion ausscheiden könnte; da eine feste Substanz

ohne Oberfläche nicht denkbar ist, so können wir beim Verdampfen keine Krystalle erhalten, es wäre denn, dass sich in der Lösung ein fertiger Krystall befände und wenn dieser ohne Zunahme der Oberfläche wachsen könnte.

Durch Verdampfen erhalten wir also diese Lösung im übersättigten Zustande. Es ist bekannt, dass die Dampfspannung der Lösungen bei konstanter Temperatur mit der Konzentration abnimmt, und bei der Wichtigkeit dieser Thatsache für meine Theorie sei es mir gestattet, diesen Satz speziell zu beweisen.

Stellen wir eine Lösung von bestimmter Konzentration unter eine Glocke, so verdampft sie, bis die Spannung der Dämpfe ihrer eigenen Tension gleich wird. Setzen wir daneben eine Lösung von geringerer Dampfspannung, so absorbiert diese die vorhandenen Wasserdämpfe, so dass eine selbstthätige Destillation des Wassers aus der Lösung mit grösserer Dampfspannung in die Lösung mit geringerer Dampfspannung eintritt, welche so lange fortschreitet, bis beide Spannungen gleich geworden sind. Gesetzt nun, dass die Tension einer bestimmten Lösung mit der Konzentration zunimmt, so müsste in dem geschilderten Versuch die konzentriertere Lösung völlig in Dampf und gelösten Körpern zerfallen.

Mischen wir ohne weiteres beide Lösungen, so müsste dasselbe eintreten, denn die Ursachen, welche eine Veränderung beider Lösungen anstreben, hängen unmöglich davon ab, ob die Wechselwirkung beider Lösungen direkt oder vermittelst des Wasserdampfes stattfindet.

Die konzentriertere Lösung könnte daher neben keiner verdünnteren bestehen, diese ebensowenig neben einer noch verdünnteren — kurz, es wäre die Lösung überhaupt nicht existenzfähig.

Wäre weiter die Tension unabhängig von der Konzentration, so könnten beim Mischen zweier Lösungen oder unter der Glocke beide unverändert nebeneinander bestehen, und es wäre daher überhaupt kein Anlass zur Mischung und weiter zu einem Lösungsvorgange gegeben. Hieraus folgt also, dass die Dampfspannung einer Lösung mit zunehmender Konzentration notwendig abnimmt.

Wir nahmen eine Lösung, welche nur Salz von völlig befriedigter Kohäsion ausscheiden kann; eine solche wäre offenbar im Gleichgewicht mit Salz von jener Beschaffenheit, in welcher sie es selbst im stande wäre auszuscheiden und wäre somit in Bezug auf Salz von völlig befriedigter Kohäsion genau gesättigt. In welchem Verhältnis stände sie aber zu Salz in jener unvollkommenen Sättigung der Kohäsion, wie sie den Teilchen an der Oberfläche eines Krystalls zukommt? Da sie solche nicht auszuscheiden vermag, ist sie in Bezug auf dieselben ungesättigt; durch Kon-

zentration der Lösung kann sie den erforderlichen Sättigungsgrad erhalten, woraus folgt, dass durch Übersättigung einer Lösung ebenso eine Quelle rein mechanischer Energie gegeben wird, wie durch das Erniedrigen der Temperatur einer Flüssigkeit unter den wahren Erstarrungspunkt.

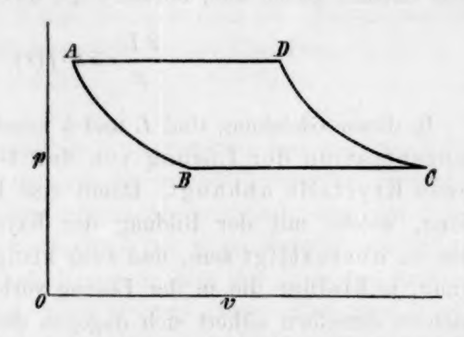
Die Grösse dieser freien Energie lässt sich aus der Dampfspannungskurve der übersättigten Lösung berechnen. Denken wir uns für diesen Zweck die Lösung von normaler Konzentration in einem Cylinder mit reibungslos beweglichem Kolben eingeschlossen und führen wir einen Kreisprozess aus, bei welchem zuerst durch Entlastung des Kolbens die Lösung eingedampft und dadurch übersättigt wird. Der Grenzwert der dabei gewinnbaren äusseren Arbeit lässt sich eben aus der Dampfspannungskurve berechnen; für uns handelt es sich bloss um einen Gesamteinblick in diese Verhältnisse, weshalb wir die wirkliche Berechnung unterlassen.

Haben wir einen beliebig hohen Grad von Übersättigung erzielt, so denken wir uns, dass die Ausscheidung des gelösten Körpers beginnt, dass wir aber durch äussere mechanische Energie den Arbeitsaufwand decken, welcher zur Bildung der Krystallflächen erforderlich ist. Die Lösung war schon bei ihrer ursprünglichen Konzentration fähig, den gelösten Körper im Zustande höchster Kohäsion auszuscheiden, und da ihr jetzt ebenfalls nur dieselbe Leistung obliegt, so vermag sie ausser der Arbeit am Kolben noch eine besondere Arbeit zu leisten, welche wir uns gewonnen und bestimmt denken. Wir trennen nun Salz und Dampf und komprimieren den Dampf isothermisch auf die Spannung der ursprünglichen Lösung, setzen dann beide in Berührung und komprimieren bei konstantem Druck, bis sich die ganze ursprüngliche Lösung zurückgebildet hat. Nehmen wir an, dass wir dabei jene Arbeit zurückgewinnen können, welche wir vorhin auf die Bildung der Krystalloberflächen verwendet haben, und dies ist gestattet, da ja diese Arbeit eine rein mechanische ist, welche zwar zu gunsten von Wärme verloren gehen kann, aber nicht muss; die thermischen Begleiterscheinungen bei der Bildung und Zerstörung der Oberflächen erfordern im idealen Grenzfall einer vollkommen umkehrbaren Zustandsänderung ebenfalls keinen Verlust an mechanischer, frei verwandelbarer Energie, so dass ausser den Grenzwerten der Arbeiten am Cylinderkolben nur noch jene besondere Arbeit in Betracht kommt, welche wir bei der Zerlegung der übersättigten Lösung gewonnen haben.

Der Grenzwert der so gewinnbaren Arbeit ist daher genau gleich der algebraischen Summe der am Kolben des Cylinders geleisteten Arbeiten, da ja der Kreisprozess bei völlig konstanter Temperatur stattfindet

und daher der Grenzwert der ein- und austretenden Wärmemengen gleich ist.

In der nebenstehenden Skizze ist es die durch die Fläche $ABCDA$ gegebene Arbeit, wenn auf den Abscissen das Volum und auf den Ordinaten der Druck des Dampfes aufgetragen wurde.




Von $A$ nach $B$ wird die Lösung durch Verdampfung konzentriert, von $B$ nach $C$ wird sie bei konstantem Druck in Salz und Dampf zerlegt, von $C$ nach $D$ wird der Dampf isothermisch komprimiert und von $D$ nach $A$ die ursprüngliche Lösung unter ihrem konstanten Dampfdruck zurückgebildet. Die Fläche $ABCDA$ misst die Arbeit, welche bei der Zustandsänderung von $B$ nach $C$ gewonnen werden könnte.

Dieselbe Arbeit kann natürlich direkt zur Herstellung der Krystalloberflächen verwendet werden. Angenommen, dass wir zu dem geschilderten Kreisprozess jene Menge Lösung genommen haben, welche die Gewichtseinheit Salz enthält; die durch die Fläche $ABCDA$ gegebene Arbeit können wir als Funktion der bei der Zustandsänderung $AB$ verdampften Menge $r$ des Lösungsmittels mit $f(r)$ bezeichnen. Scheiden wir dann aus der Lösung ein kleines Salzteilchen $ds$ ab, so ist der Grenzwert der dabei gewinnbaren Arbeit gleich $f(r)ds$. In der Lösung befinde sich ein vollkommen ausgebildeter Krystall, dessen sämtliche Flächen krystallographisch gleichwertig sind, und dessen Oberfläche $O$ Einheiten betrage; dann ist die potentielle Energie seiner Oberfläche gleich $OL$. Die Senkrechte aus dem geometrischen Mittelpunkt des Krystalls auf irgend eine seiner Flächen sei $x$ und der Krystall wachse durch Verdampfung des Lösungsmittels von $x$ auf $x + dx$. Aus stereometrischen Gründen ist die Oberfläche dem Quadrat und das Volum des Krystalls dem Kubus von $x$ proportioniert, und zwar ist, wenn $O = ax^2$ gesetzt wird, das Volum $V = \frac{ax^3}{3}$.

Daher ist $dO = 2ax \cdot dx$ und $dV = ax^2 dx$.

Bezeichnen wir das Gewicht der Volumeinheit der festen Substanz mit $h$, so ist $h \cdot dV = ds$, das Gewicht der am Krystall ausgeschiedenen neuen Schicht.

Die dabei erforderliche Arbeit für die Zunahme der Oberfläche ist $LdO = 2\,Lax \cdot dx$, die durch Ausscheidung des Salzes aus der übersättigten Lösung gewonnene ist $f(r) \cdot hdV$. Im Gleichgewichtszustande müssen beide Grössen gleich sein, woraus folgt, dass

$$\frac{2\,L}{x} = h \cdot f(r).$$

In dieser Gleichung sind $L$ und $h$ konstant, woraus folgt, dass die Konzentration der Lösung von den Dimensionen der vorhandenen Krystalle abhängt. Damit eine Lösung die Arbeit verrichten könne, welche mit der Bildung der Krystalloberfläche verknüpft ist, muss sie übersättigt sein, und zwar steigt die erforderliche Übersättigung, je kleiner die in der Lösung vorhandenen Krystalle; mit dem Wachsen derselben nähert sich dagegen die erforderliche Konzentration der normalen Sättigung.

Dies ist gewiss ein überraschendes Resultat, denn gegenwärtig betrachtet man die Löslichkeit eines Salzes als ganz unabhängig von den Krystalldimensionen. Ähnlich müsste der Erstarrungspunkt von den Dimensionen der in die Flüssigkeit eingeführten Krystalle abhängen. Befindet sich in der Flüssigkeit keine Spur von Krystallen, so wird $x$ unendlich klein und daher die Übersättigung unendlich gross, es kann somit keine Krystallausscheidung erfolgen. Da man indessen eine Flüssigkeit füglich nur in Berührung mit anderen Körpern aufbewahren kann und alle Körper Adhäsion besitzen, so kann diese schliesslich an Stelle der Kohäsion treten und die Krystallbildung an den Gefässwänden einleiten. Befindet sich in der Lösung ein Körper mit besonders grosser Adhäsion zu dem gelösten Körper, so dass eine fast vollkommene Verbindung der Trennungsflächen beider Körper möglich ist, dann wird die Krystallbildung naturgemäss an der Oberfläche dieses Körpers beginnen, und sofern es ein Krystall ist, wird er ebenso weiter wachsen, wie in der eigenen Lösung. Damit ist die bekannte Wirkung isomorpher Krystalle auf übersättigte Lösungen erklärt.

Denken wir uns, dass wir in eine sogenannte übersättigte Lösung einen Krystall von hinreichender Grösse einführen, so dass er auch ohne Verdampfung der Lösung wachsen kann, dass also die Lösung im Vergleich zu den Dimensionen des Krystalls wirklich übersättigt ist; wächst nun der Krystall, so sinkt die zu seinem Wachstum mindesterforderliche Konzentration; haben wir aber eine irgendwie grössere Menge Lösung, so nimmt ihre Konzentration durch die Ausscheidung des gelösten Körpers nur unvergleichlich langsam ab, und es kann daher nicht früher Gleich-

gewicht eintreten, bis die Menge des ausgeschiedenen Körpers im Vergleich zum ganzen Quantum der Lösung eine bedeutende geworden, und der Krystall somit sehr stark gewachsen ist. Ebenso wird eine überkaltete Lösung so lange krystallisieren, bis durch Erstarren eines relativ grossen Teiles derselben viel Wärme frei geworden ist. Dies stimmt ebenfalls mit den bekannten Erscheinungen. In der Gleichung

$$\frac{2L}{x} = h \cdot f(r)$$

kann man in erster Annäherung $f(r) = b \cdot r$ setzen, und die freie Energie der Lösung als proportional der aus der normal gesättigten Lösung verdampften Wassermenge ansehen. Dann ist ersichtlich, dass die grössten Differenzen in der zum Fortschreiten des Krystallwachstums erforderlichen Sättigung bei möglichst kleinem $x$, also den kleinsten Krystalldimensionen, zu erwarten sind; nach Obigem müsste aber zum Nachweis derselben ein möglichst kleines Quantum Flüssigkeit genommen werden, und es ist daher zu vermuten, dass die hier abgeleitete Beziehung der Sättigung zu den Krystalldimensionen nur unter dem Mikroskop nachgewiesen werden könnte. Ich werde übrigens zum Schluss dieser Arbeit eine approximative Rechnung anfügen, welche dieses Resultat bestätigt. Dann wäre es auch begreiflich, warum eine solche Beobachtung noch nicht gemacht werden konnte, ja es ist kaum eine einfache Versuchsanordnung anzugeben, bei welcher die vorausgesagte Abhängigkeit des Erstarrungspunktes, resp. der Konzentration von den Dimensionen der Krystalle nachweisbar wäre.

Aus der Thatsache, das sich feste Substanzen aus Flüssigkeiten in der Regel als Krystalle abscheiden, habe ich geschlossen, dass die Krystallflächen ein relatives Maximum der Kohäsion, also ein Minimum der Arbeit $L$ besitzen; wenigstens gilt dieser Schluss für alle wirklich krystallisierenden Ausscheidungen. Somit haben alle in anderer Weise entstandenen Flächen (beispielsweise Bruchflächen) eine kleinere Kohäsion, und besitzen somit potentielle Energie, vermöge welcher sie in Krystallflächen übergehen können. Ein Krystallpulver kann daher in gesättigter Lösung in vollständige Krystalle verwandelt werden.

Die oben gegebene Betrachtung über die Abhängigkeit der Löslichkeit von den Dimensionen des Krystalls kann noch etwas allgemeiner gehalten werden.

Ist $AB$ der senkrechte Schnitt einer Krystallfläche und $C$ ein Punkt von solcher Beschaffenheit, dass das Wachsen der Krystallfläche unter gegebenen Umständen derzeit in der Richtung der von $C$ aus gezogenen Strahlen stattfindet, und ist $x$ die senkrechte Entfernung dieses Punktes

von der Krystallfläche, so ist $\frac{2L}{x} = h \cdot f(r)$ ein Massstab für die erforderliche Konzentration. Dabei kann die Lage des Punktes $C$ variabel sein; bemerkenswert ist, dass die Löslichkeit einer Krystallfläche, für welche $C$ ausserhalb des Krystalls liegt, kleiner ist als die normale Löslichkeit des Salzes von völlig gesättigter Kohäsion.

Interessant ist die Anwendung der hier gefundenen Beziehungen auf Kombinationen von Krystallflächen. Wachsen sämtliche Krystallflächen in der Weise, dass die geometrische Gestalt des Krystalls gleich bleibt, so liegt der Punkt $C$ für sämtliche Krystallflächen gemeinsam im geometrischen Mittelpunkt des Krystalls, und da die Löslichkeit sämtlicher Krystallflächen gleich sein muss, wird

$$\frac{L_1}{x_1} = \frac{L_2}{x_2} = \frac{L_3}{x_3} \text{ etc.}$$

woraus folgt, dass jeder Krystallfläche eine bestimmte relative Entfernung vom Zentrum des Krystalls zukommt. Die Ausbildung einer Kombinationsfläche hängt also nicht vom blossen Zufall ab, sondern jeder Kombination eines bestimmten Krystalls kommt ein bestimmter Habitus zu, welcher nur von der Kohäsion, resp. von der potentiellen Energie $L$ der bezüglichen Flächen abhängt. Wäre das Verhältnis von $L_1$ zu $L_2$ ein zu ungünstiges, so wird die Kombination unmöglich, indem die eine Gestalt die andere derart umfassen würde, dass nirgends ein Schnitt derselben erfolgt. Es ist begreiflich, dass dann die Flächen mit grösserer Kohäsion (kleinerer Oberflächenarbeit) die wahrscheinlicheren sind. Für tesserale Kombinationen ergiebt sich auf diesem Wege beispielsweise für die Kombination $O$ (Oberflächenarbeit $L_1$) mit $\infty O \infty$ (Oberflächenarbeit $L_2$)

$$L_2 \frac{\sqrt{3}}{3} > L_1 > L_2 \sqrt{3}$$

und ebenso für $O$ und $\infty O$ (Oberflächenarbeit $L_3$)

$$L_3 \sqrt{\tfrac{3}{2}} > L_1 > L_3 \sqrt{\tfrac{2}{3}}.$$

Jede mögliche Kombination ist wahrscheinlicher als die einfachen Gestalten, da sie bei gleichem Inhalt eine kleinere potentielle Energie der Oberfläche aufweist. Kombinationen von nur zwei einfachen Gestalten streben stets nach einer solchen Ausbildung, dass ihre Entfernungen vom Zentrum im Verhältnis der Oberflächenarbeit stehen. Kombinationen von mehreren Flächen gestatten dagegen bei gleichem Inhalt eine unendlich grosse Zahl von Formen, die sämtlich das gleiche Minimum von poten-

tieller Energie der Oberfläche haben, allein beim Wachstum ändern sie sich sämtlich in der Weise, dass sie sich der normalen Ausbildung nähern; jene Form, bei welcher alle Flächen ein gemeinsames Wachstumszentrum haben und die Entfernungen der Flächen vom Wachstumszentrum im Verhältnis der zugehörigen Oberflächenarbeiten stehen, ist somit die zwar nicht einzig mögliche, wohl aber die einzige, welche beim Wachsen geometrisch nicht mehr geändert wird.

Bekanntlich nimmt die Krystallkunde derzeit keine Rücksicht auf die relative Ausbildung der Kombinationsflächen; sie misst nur das Axenverhältnis einer und derselben einfachen Gestalt und giebt bei Kombinationen höchstens noch an, welche Flächen vorwalten.

Ich glaube, dass man sich bei unbefangener Beurteilung wirklicher Krystalle der Überzeugung nicht verschliessen könne, dass wirklich Gesetzmässigkeiten in der Ausbildung von Kombinationen bestehen, die mit den hier dargelegten Sätzen übereinstimmen. Allerdings lässt sich nicht leugnen, dass besonders grössere Krystalle diesbezüglich grosse Abweichungen zeigen; dies liesse sich aber sehr leicht dadurch erklären, dass die Löslichkeit der Krystallflächen praktisch konstant wird, sobald der Krystall makroskopische Dimensionen angenommen hat, so dass das Wachstum grösserer Krystalle ganz von Zufälligkeiten abhängt. Indessen giebt es doch Fälle, die sich nicht bloss durch Zufälligkeiten erklären lassen, indem beispielsweise Krystalle sowohl mit vorwiegender als mit ganz untergeordneter basischer Endfläche vorkommen können. Nun sind aber nur solche Flächen krystallographisch möglich, welche sich aus der Grundgestalt nach dem Gesetze der rationellen Axenschnitte ableiten lassen; aus dem Oktaëder mit dem Axenverhältnis $1:1:1$ lässt sich eine Form $2:1:2$ ableiten, und ich vermute daher, dass auch ein Oktaëder $2:2:2$ existenzberechtigt ist. Einem solchen käme nach meiner Theorie eine doppelte Oberflächenarbeit $L$ zu; allgemein nehme ich an, dass dieselbe Krystallfläche in verschiedenen Zuständen der Kohäsion möglich ist, dass aber die potentiellen Energien dieser Flächen ebenso wie ihre relativen Entfernungen vom Wachstumszentrum dem Gesetze der einfachen und rationellen Verhältnisse unterliegen. Weiter bemerke ich, dass die hier für die Krystallflächen abgeleiteten Beziehungen für jede Fläche besonders gelten, und dass sie also auch dann zutreffen, wenn nur ein Teil der Flächen ausgebildet ist, sei es, dass der Krystall in seiner Bildung behindert, oder dass Hemiëdrie oder Tetartoëdrie eingetreten ist.

In derselben Weise, wie in der Hydrodynamik die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten gefolgert wird, lässt sich auch die Existenz eines von der Krystallfläche auf das Innere ausgeübten Druckes erweisen, und

hieraus könnte vielleicht die Zirkularpolarisation jener Krystalle erklärt werden, welche vermittelst einer tertartoëdrischen Kombinationsfläche einer einseitigen Druckwirkung unterworfen sind.

Das auffallendste der hier gewonnenen Resultate ist jedenfalls die gefundene Beziehung des Erstarrungspunktes resp. der Löslichkeit zu den Krystalldimensionen, und es wäre wohl erwünscht, wenigstens ein beiläufiges Bild dieser Abhängigkeit zu gewinnen. Indessen ist dies recht schwierig, da der Grenzwert $L$ der Oberflächenarbeit nicht bekannt ist, und man sich vor der Hand mit einer rohen Schätzung zufrieden geben muss. Wäre $L$ z. B. für Eis bekannt, so könnte man an Stelle der Gleichung

$$\frac{2L}{x} = h \cdot f(r)$$

eine Gleichung

$$\frac{2L}{x} = h \cdot R$$

setzen, in welcher $R$ aus der latenten Schmelzwärme des Eises berechnet werden könnte.

Haben wir einen Würfel Eis von einem Meter Seitenlänge, so glaube ich, dass er bei möglichst günstiger Anordnung (es handelt sich ja um die Bestimmung des kleinstmöglichen Wertes von $L$) vermittelst eines Keiles unter Aufwand von 10 Meterkilogramm lebendiger Kraft gesprengt werden kann. Darnach wäre $L$ pro $m^2$ mit 5 Meterkilogramm in Rechnung zu ziehen. Zu einer ähnlichen Schätzung von $L$ kommt man auf folgendem Wege. Die mittlere Entfernung der Gasmoleküle wird auf circa 0·0001 mm angegeben. Nehmen wir an, dass wir einen Kubikdezimeter Eis (einen Würfel) durch senkrechte Schnitte derart zerkleinern, dass auf jeden Millimeter tausend Teile kommen, so erhalten wir 3000 $m^2$ doppelte Schnittflächen. Auf einen Würfel von 0·001 mm Seitenlänge kämen circa tausend Gasmoleküle, und daher circa zweitausendmal so viel Wassermoleküle, so dass durch eine solche Teilung des Eiswürfels die Kohäsion des Eises auch nicht im entferntesten erschöpft ist. Zur völligen Überwindung der Kohäsion eines solchen Eisstückes durch Schmelzung sind etwa 72 Kalorien, äquivalent mit rund 30600 Meterkilogramm Arbeit, erforderlich.

Nehmen wir somit an, dass wir zu jener mechanischen Teilung dieselbe Energie benötigen, so haben wir sie entschieden viel zu hoch geschätzt, und erhalten per $m^2$ ebenfalls 5 Meterkilogramm Arbeit.

Wir fanden annähernd

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q}{T},$$

woraus die freie Energie eines kg Wasser bei der Temperatur $T$ gleich

$$R = A \cdot Q_1 \frac{T_1 - T}{T_1}$$

folgt, wenn $A$ das mechanische Wärmeäquivalent ist.

Ist $T = T_1 - 1$, setzen wir für $Q_1$ 80 Kalorien (latente Wärme eines Kilogramm Eis) und für die normale Erstarrungstemperatur $T_1$ des Wassers in absoluter Skala 274°, so wird $R = \frac{A \cdot Q_1}{T_1} = 125$.

Da wir $L$ per $m^2$ geschätzt haben, müssen wir auch die Grösse $x$ der Eiskrystalle, sowie das Gewicht der Volumeinheit Eis in den entsprechenden Einheiten messen.

In der Gleichung
$$\frac{2L}{x} = h \cdot R$$
resp.
$$x = \frac{2L}{hR}$$
ist also $h$ das Gewicht eines $m^3$ Eis gleich circa 9100 Kilogramm, woraus $x = \frac{1}{140000}$ Meter oder $\frac{1}{114}$ Millimeter folgt.

Um eine Gefrierpunktserniedrigung von einem Grad wahrzunehmen, dürfte das Wasser keinen Eiskrystall von mehr als $\frac{1}{57}$ mm Durchmesser enthalten. Da wir $L$ wahrscheinlich immer noch zu hoch geschätzt haben, so dürfte $x$ noch viel kleiner sein, und es wird begreiflich, warum eine solche Erscheinung der Beobachtung entgehen konnte.

Es wäre leicht, eine ähnliche Schätzung für Lösungen beizufügen; indessen unterlasse ich dies, weil ja Mangels genauer Daten für $f(r)$ die Rechnung noch unzuverlässiger ist.

---

# Zur Dissociationstheorie der Elektrolyte.

Von

**W Ostwald.**

## Erster Teil.

### Die Salzbildung.

Die nachstehenden Erörterungen über die Salzbildung sind die erweiterte Wiedergabe des Inhaltes eines Vortrages, welchen ich am 1. Mai 1889 in der chemischen Gesellschaft zu Leipzig gehalten habe. Ich kann von dem sachlichen Inhalt derselben für mich nichts als Eigentum in Anspruch nehmen, denn derselbe ist die Auseinandersetzung einer Reihe von Ideen, welche mein Freund S. Arrhenius zum Teil ausgesprochen, zum Teil angedeutet hat. Was mir angehört, ist nur die Form der Darstellung. Ich bin durch verschiedene Anfragen von Fachgenossen darüber belehrt worden, dass sie Schwierigkeiten empfinden, sich über die durch die Dissociationstheorie der Elektrolyte notwendig gewordene Umgestaltung der chemischen Anschauungen Klarheit zu verschaffen, und es schien mir daher nützlich, zunächst die einfachsten chemischen Vorgänge, wie sie bei der Salzbildung in Frage kommen im Lichte der neuen Theorie zusammenhängend darzulegen.

Was vor sich geht, wenn man eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, mit einer Basis, z. B. Kali, in verdünnten wässerigen Lösungen vermischt, glaubt jeder zu wissen, der über die allerersten Anfangsgründe der Chemie hinweggekommen ist. Es verbindet sich das Chlor mit dem Kalium zu Chlorkalium und gleichzeitig der Wasserstoff der Säure mit dem Hydroxyl der Basis zu Wasser. Dem zweiten Teil des Vorganges wird meist keine erhebliche Beachtung geschenkt.

Nun lehrt aber die erwähnte Theorie, dass in einer Lösung von Chlorwasserstoff das Chlor und der Wasserstoff beide sich grösstenteils im Zustande freier Jonen befinden. Ebenso enthält eine Lösung von Kali freies Kalium und Hydroxyl, und die durch Wechselwirkung beider entstehende Lösung von Chlorkalium freies Chlor und freies Kalium. Das Kalium und das Chlor verbinden sich also nicht, sie wirken überhaupt

nicht auf einander ein und bleiben in ihrem früheren Zustande. Dabei soll hier wie in folgendem vorausgesetzt werden, dass wir so verdünnte Lösungen in Betracht ziehen, dass die Menge der nicht dissociierten Anteile der Stoffe vernachlässigt werden kann; in späteren Abhandlungen werden die Änderungen erörtert werden, welchen die Betrachtungen bei Rücksichtnahme auf diese Anteile unterliegen.

Was geschieht denn aber, wenn Kali und Chlorwasserstoff zusammengebracht werden? Denn dass etwas geschieht, ist unzweifelhaft, weil sich eine bedeutende Wärmemenge (137 *K*) dabei entwickelt.

Ausser dem Chlor und Kalium befinden sich in den Lösungen der Säure und der Basis noch Wasserstoff und Hydroxyl. Dieselben vereinigen sich zu Wasser, und in dieser Wasserbildung besteht der ganze Neutralisationsvorgang.

Man muss gestehen, dass diese Art, den Neutralisationsvorgang zu betrachten, von der bisher üblichen weit verschieden ist. Wo man bisher energisch thätige Affinitäten zwischen Säure und Basis gesehen hat, ist nicht einmal mehr für solche zwischen Metall und Halogen, resp. Säureradikal Raum; das Ganze, was von „Affinität“ übrig ist, bethätigt sich zwischen Wasserstoff und Hydroxyl. Es liegt uns daher zunächst ob, zu prüfen, wie sich eine derartige Anschauung mit den Thatsachen vereinigen lässt.

Wenn beim Neutralisationsvorgang nur eine Wasserbildung aus Wasserstoff und Hydroxyl eintritt, so kann offenbar die individuelle Verschiedenheit der Säuren und Basen auf die Wirkungen desselben keinen Einfluss haben. Die wichtigste dieser Wirkungen ist die Energieänderung. Unter der oben gemachten Voraussetzung, dass die beteiligten drei Stoffe vollständig dissociiert sind, muss somit die Neutralisationswärme der Säuren und Basen, unabhängig von ihrer Natur, der Anzahl gebildeter Wassermolekeln proportional sein. Nun sind von Thomsen folgende Neutralisationswärmen gegeben:

| | | |
|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | mit Natron | 137 *K* |
| Bromwasserstoffsäure | „ „ | 137 „ |
| Jodwasserstoffsäure | „ „ | 137 „ |
| Salpetersäure | „ „ | 137 „ |
| Chlorsäure | „ „ | 138 „ |
| Bromsäure | „ „ | 138 „ |
| Jodsäure | „ „ | 138 „ |
| Überchlorsäure | „ „ | 141 „ |
| Chlorplatinwasserstoffs. | „ „ | $272 = 2 \times 136$ *K* |
| Unterschwefelsäure | „ „ | $271 = 2 \times 135$ „ |
| Chlorwasserstoffsäure | mit Lithion | 137 *K* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | mit | Kali | 137 $K$ |
| " | " | Baryt | $278 = 2 \times 139$ $K$ |
| " | " | Strontian | $276 = 2 \times 138$ " |
| " | " | Kalk | $279 = 2 \times 139$ " |
| Chlorsäure | mit | Baryt | $281 = 2 \times 140$ " |
| Unterschwefelsäure | " | " | $278 = 2 + 139$ " |
| Äthylschwefelsäure | " | " | $276 = 2 \times 138$ " |
| Tetramethylammoniumhydroxyd | mit | Chlorwasserstoff | 138 $K$ |
| Platodiaminhydroxyd | " | " | $274 = 2 \times 137$ $K$ |
| Triäthylsulfinhydroxyd | " | " | 137 $K$ |

Die in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Stoffe sind alle mit einiger Annäherung als genügend dissociiert anzusehen. Freilich sind sie es nicht vollständig (85 bis 90 Prozent etwa); doch ist es unverkennbar, dass die Folgerung aus der Theorie erfüllt ist. Die Neutralisationswärme ist bis auf kleine Abweichungen (welche durch die nicht vollständige Dissociation ihre Erklärung finden), von der Natur der Säure wie der Basis unabhängig, und proportional der Anzahl der gebildeten Wassermolekeln.

Diese Thatsache ist bisher allen Thermochemikern aufgefallen, ohne dass jemals für dieselbe eine genügende Erklärung beigebracht worden wäre. Erst die Dissociationstheorie hat ein derartiges Verhalten nicht nur verständlich gemacht, sondern als notwendig erwiesen.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Hydroxyl im Zustande elektrisch geladener Jonen beträgt, vorbehaltlich genauerer Bestimmungen, etwa 135 $K$. Sie ist bedeutend kleiner als die Bildungswärme des Wassers aus gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff, 684 $K$.

Ist die Säure, oder die Basis weniger dissociiert, so kommt zu dieser Zahl bei der Neutralisation noch diejenige Wärmemenge, welche zur Dissociation derselben erforderlich ist. Die Dissociation der Salze kommt dabei kaum in Betracht, da sie bei allen analogen Salzen in verdünnten Lösungen sehr nahe gleich, und im Allgemeinen beträchtlich vorgeschritten (80 bis 90 Prozent) ist. Es wird also die Neutralisationswärme sich darstellen lassen durch eine Summe

$$Q = 135 + a + b,$$

wo $a$ diejenige Wärmemenge ist, welche entwickelt (oder verbraucht) wird, um die Säure aus ihrem Zustande geringerer Dissociation in den der vollständigen überzuführen; $b$ ist der analoge Wert für die Basis.

Benutzt man eine vollständig dissociierte Basis, so ist $b = 0$. Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der fraglichen Säure und

der Konstanten 135 stellt alsdann die Dissociationswärme dar. So werden z. B. bei der Neutralisation der Schwefelsäure mit Natron 314 $K$ frei. Zieht man hiervon $2 \times 135 = 270\,K$ ab (weil $2H^2O$ gebildet werden), so bleiben 44 $K$ für die Dissociationswärme der Schwefelsäure aus dem Zustande, wie sie sich in der von Thomsen gebrauchten halbnormalen Lösung befindet, in den vollständiger Dissociation dar. Da sie im ersten Zustande etwa zu 50 Prozent dissociiert ist (die genaueren Zahlen folgen unten), so ergiebt sich, dass bei der Reaktion $H^2SO^4 = 2\overset{+}{H} + \overset{-}{SO^4}$ in verdünnter wässeriger Lösung etwa 90 $K$ entwickelt werden.

Allgemein wird man also Abweichungen der Neutralisationswärme von der Zahl 135 nur bei Säuren und Basen zu erwarten haben, welche auch in verdünnter Lösung nicht sehr weitgehend dissociiert sind. Auch dies trifft allgemein zu, die abweichenden Neutralisationswärmen sind ausschliesslich eine Eigentümlichkeit der „schwachen" Säuren und Basen. Ich stelle wiederum einige Zahlen zusammen.

| | | | | Dissociation |
|---|---|---|---|---|
| Unterphosphorige Säure | mit | Natron | 152 $K$ | 20 |
| Ameisensäure | „ | „ | 134 „ | 2·0 |
| Essigsäure | „ | „ | 133 „ | 0·5 |
| Propionsäure | „ | „ | 134 „ | 0·4 |
| Buttersäure | „ | „ | 137 „ | 0·4 |
| Valeriansäure | „ | „ | 140 „ | 0·4 |
| Monochloressigsäure | „ | „ | 143 „ | 6·1 |
| Dichloressigsäure | „ | „ | 148 „ | 32 |
| Trichloressigsäure | „ | „ | 139 „ | 78 |
| Fluorwasserstoffsäure | „ | „ | 163 „ | 5·0 |
| Bernsteinsäure | „ | „ | 124 „ | 0·7 |
| Äpfelsäure | „ | „ | 131 „ | 1·7 |
| Weinsäure | „ | „ | 127 „ | 2·8 |
| Schweflige Säure | „ | „ | 145 „ | 9 |
| Selenige Säure | „ | „ | 135 „ | 5 |
| Arsensäure | „ | „ | 120 „ | 6 |
| Phosphorsäure | „ | „ | 114 „ | 9 |
| Salzsäure | mit | Ammoniak | 122 „ | — |
| „ | „ | Äthylamin | 135 „ | — |
| „ | „ | Methylamin | 131 „ | — |
| „ | „ | Dimethylamin | 118 „ | — |
| „ | „ | Trimethylamin | 88 „ | — |
| „ | „ | Hydroxylamin | 93 „ | — |
| „ | „ | Anilin | 75 „ | — |
| „ | „ | Toluidin | 76 „ | — |

In der letzten Spalte sind die ungefähren Dissociationsgrade in Prozenten

angeführt. Bei den letztverzeichneten Basen sind sie nicht bekannt, es ist aber sicher, dass sie sehr klein sind.

Wie man sich überzeugt, kommen sowohl positive wie negative Abweichungen vor; die Dissociation ist also bald mit Wärmeentwicklung, bald mit Wärmeverbrauch verknüpft. Auch sind Fälle vorhanden, in welchen trotz der vorhandenen Dissociation die Neutralisationswärme sich sehr dem Wert 135 *K* nähert, so bei Essigsäure mit Natron, Salzsäure mit Äthylamin; in solchen Fällen ist offenbar die Dissociationswärme sehr klein.

In der Thermochemie existiert nun ausserdem ein sehr allgemeines Gesetz, das der Thermoneutralität, welches besagt, dass die Wechselwirkung neutraler Salze ohne merkliche Wärmetönung erfolgt. Auch für die Erklärung dieses Gesetzes gab es bisher keine theoretische Vorstellung. Man konnte zwar das Gesetz auf das konstanter Unterschiede zwischen den Neutralisationswärmen verschiedener Säuren beim Neutralisieren beliebiger Basen zurückführen, doch ist auch dies Gesetz rein empirischen Charakters und trug nichts zur Erkenntnis der Ursache bei.

Die Dissociationstheorie lässt diese Verhältnisse voraussehen. Die neutralen Salze sind erfahrungsgemäss in verdünnten Lösungen in hohem Masse dissociiert, und zwar ist der Dissociationsgrad der Salze von analoger Formel derselbe. Dieser Zustand bleibt im wesentlichen ungeändert, wenn mehrere Salze gleichzeitig in Lösung sind. Da somit keinerlei Änderung vor sich geht, wenn man z. B. zu einer Lösung von Chlorkalium, welche wesentlich nur Jonen *K* und *Cl* enthält, eine Lösung von Natriumnitrat, welche Jonen *Na* und $NO^3$ enthält, hinzufügt, indem eben die Jonen nach wie vor dissociiert bleiben, so ist auch keine Ursache zu thermischen Wirkungen vorhanden.

Anders wird die Sache, wenn eins von den Salzen von der allgemeinen Regel abweicht, und nur wenig dissociiert ist. Die Halogenverbindungen des Cadmiums und namentlich des Quecksilbers gehören hierher. Wenn in einer Lösung die Jonen *Hg* und 2 *Cl* zusammentreffen, so vereinigen sie sich grösstenteils zu nicht dissociiertem Quecksilberchlorid, $HgCl^2$. Dieser Vorgang erfolgt unter Wärmeentwicklung, und deshalb folgt das Salz nicht dem Gesetz der Thermoneutralität.

Alle Salze, welche dem Gesetz der Thermoneutralität nicht folgen, müssen daher auch in elektrolytischer Beziehung Abweichungen zeigen. Es ist bekannt, dass die Halogenverbindungen des Quecksilbers und des Cadmiums weit schlechter leiten, als die analogen anderen Metallverbindungen; ebenso weichen diese Salze in Bezug auf die Erniedrigung des Dampfdruckes und des Gefrierpunktes ihrer Lösungen stark von den anderen ab.

Ein zweiter Umstand, welcher Abweichungen vom Gesetz der Thermoneutralität bedingen kann, ist von ähnlicher Beschaffenheit. Salze sehr schwacher Säuren und Basen werden unter Umständen durch die Wirkung des Wassers zerlegt. Man hat diese hydrolytische Zerlegung häufig auch Dissociation genannt, doch wohl mit Unrecht; es handelt sich vielmehr um einen Fall des chemischen Gleichgewichts. Von der elektrolytischen Dissociation ist diese Art des Zerfalls sorgfältig zu unterscheiden, denn ihr Wesen besteht nicht in dem Zerfall in Jonen, sondern in einer Wechselwirkung mit Wasser. So zerfällt z. B. essigsaures Ammoniak zum Teil nach der Formel $NH^4OCOCH^3 = NH^4 + CH^3COO$ elektrolytisch, zum Teil nach der Formel $NH^4OCOCH^3 + H^2O = NH^4OH + CH^3.COOH$ hydrolytisch. Die beiden entstandenen Stoffe erleiden ihrerseits wieder die elektrolytische Dissociation $NH^4OH = NH^4 + OH$ und $CH^3COOH = CH^3COO + H$, doch nur in sehr geringem Grade. Einmal deshalb, weil sie, wie vorausgesetzt wurde, an und für sich schwache Säuren und Basen sind, sodann aber deshalb, weil ihre Dissociation durch die Gegenwart des Ammoniumacetats, den Gesetzen der isohydrischen Lösungen gemäss, noch weiter in erheblichstem Masse eingeschränkt wird. Solche Verhältnisse verraten sich gleichfalls sofort durch die ausnahmeweise kleinen Leitfähigkeiten der fraglichen Salze.

Wir werden hierdurch auf die Frage der schwachen und starken Säuren geführt. Was geschieht, wenn z. B. eine Lösung von Natriumacetat durch Salzsäure zersetzt wird?

In einer Lösung von Natriumacetat befindet sich das Salz wesentlich im Zustande freier Jonen, also als *Na* und $CH^3COO$; das gleiche gilt für die Lösung der Salzsäure; sie enthält *H* und *Cl*. Es scheint im ersten Augenblicke, als könnten sie sich gar nicht beeinflussen. In der That findet zwischen *Na* und *Cl* keinerlei Wirkung statt. Wohl aber können die Jonen *H* und $CH^3COO$ nicht unverbunden neben einander bestehen. Die Fähigkeit der Essigsäure, in den dissociierten Zustand überzugehen, ist sehr gering; sind also ihre Jonen in einer Flüssigkeit gleichzeitig vorhanden, so ist die Folge, dass sich alsbald Molekeln von der Formel $CH^3CO^2H$ bilden. Das Resultat der Einwirkung der Salzsäure auf Natriumacetat ist also die Bildung nicht dissociierter Essigsäure; daneben bleiben die Jonen *Na* und *Cl* in der Flüssigkeit übrig, und zwar in demselben Zustande, in welchem sie sich in einer Chlornatriumlösung befinden.

Diese Erörterung führt also in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu dem Ergebnis, dass unter den gegebenen Bedingungen Chlornatrium gebildet und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird. Doch ist die Vorstellung

von den wirkenden Ursachen hier eine ganz andere. Nicht etwa eine besonders grosse Verwandtschaft zwischen dem Chlor und Natrium — eine solche ist nicht mehr vorhanden, als zwischen Natrium und jedem anderen negativen Jon — bringt die Wirkung hervor, sondern die Stärke der Verwandschaft zwischen dem Wasserstoff und dem negativen Radikal der Essigsäure. Man kann also nicht sagen, dass die Essigsäure verdrängt wird, also eine gewissermassen passive Rolle spielt; ihre Rolle ist im Gegenteil gerade die aktivste, denn ausschliesslich ihre Beständigkeit und geringe Neigung, sich zu dissociieren, bedingt die Wirkung.

Nun macht es auch keine Schwierigkeiten, zu sagen, was bei der Einwirkung einer starken Säure auf das Salz einer anderen starken Säure eintritt. Setzen wir Salpetersäure zu einer Lösung von Chlornatrium, so haben wir die Jonen $H$, $NO^3$, $Na$ und $Cl$. Zwischen denselben findet keinerlei Wechselwirkung statt, denn die beiden Verbindungen, die sich möglicherweise bilden könnten, Chlorwasserstoff und Natriumnitrat sind ebenso dissociiert, wie die ursprünglichen Stoffe. Es wird also überhaupt nichts erfolgen; der Fall entspricht vollkommen dem der Vermischung zweier Neutralsalze. Demgemäss tritt auch keinerlei thermische Wirkung ein. Nach den bisherigen Anschauungen hätte man den Fall in dem Sinne entschieden, dass die beiden Säuren, weil sie gleich stark sind, gleich viel von der Basis an sich nehmen. Das ist auch in gewissem Sinne noch jetzt richtig, nur dass diese Anteile nicht, wie bisher angenommen, je eine Hälfte der Gesamtmenge betragen, sondern nur wenige Prozente derselben.

Dies sind die beiden äussersten Fälle, welche eintreten können. Sind die in Frage kommenden Säuren in einem mittleren Zustande der Dissociation, so werden Teilungen eintreten. Die hierfür früher von Thomsen und mir bestimmten Aviditäts- oder Affinitätskoeffizienten behalten ihre Bedeutung im wesentlichen bei; sie stehen nach wie vor im engsten Zusammenhange mit den Reaktionsfähigkeiten der betrachteten Säuren. Nur müssen die Ergebnisse gegenwärtig in einer etwas abweichenden Ausdrucksweise formuliert werden. Ich will hier auf diese Formulierung nicht eingehen, da Arrhenius in einer folgenden Abhandlung das Problem allgemein behandeln und seine Ergebnisse an den vorhandenen Messungen prüfen wird.

Es ist natürlich zu beanspruchen, dass durch diese neue Theorie der Bildung und Umwandlung der Salze in wässeriger Lösung nicht nur die thermischen, sondern auch die anderen, die Salzbildung begleitenden Erscheinungen ihre Erklärung finden. Von solchen liegt hauptsächlich noch

das Ergebnis meiner früheren volumchemischen und optisch chemischen Messungen[1]) vor. Schon bei Gelegenheit der ersten Mitteilungen jener Arbeiten wies ich auf die weitgehende Analogie zwischen den Volumänderungen und den Wärmetönungen beim Neutralisationsvorgang hin. Die Volumänderung hat bei den starken Säuren und Basen stets sehr nahe denselben Wert, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

| | Kali | Natron |
|---|---|---|
| Salpetersäure | 20·1 | 19·8 |
| Chlorwasserstoff | 19·5 | 19·2 |
| Bromwasserstoff | 19·6 | 19·3 |
| Jodwasserstoff | 19·8 | 19·6 |

Die Zahl entspricht der Wasserbildung aus Wasserstoff und Hydroxyl. Ich zögere nicht, bei dieser Gelegenheit mit Sicherheit vorauszusagen, dass man auch bei den anderen einigermassen vollständig dissociierten Säuren und Basen, wie sie S. 591 verzeichnet sind, vollkommen entsprechende Werte, die sich um 19 und 20 Einheiten bewegen, erhalten wird.

Bei wenig dissocierten Säuren und Basen werden durchgängig andere Zahlen gefunden, und zwar sind die Unterschiede der Volumänderungen viel bedeutender, als die der Neutralisationswärmen. Sehr lehrreich sind in dieser Beziehung z. B. die gechlorten Essigsäuren. Wir haben

| | Kali | Natron | Ammoniak |
|---|---|---|---|
| Essigsäure | 9·5 | 9·3 | —16·3 |
| Monochloressigsäure | 10·9 | 10·6 | —15·1 |
| Dichloressigsäure | 13·0 | 12·7 | —13·0 |
| Trichloressigsäure | 17·4 | 17·1 | —8·7 |

Bei der Essigsäure, welche sehr wenig dissociiert ist, beträgt die Volumänderung mit Kali oder Natron nur die Hälfte von der der Salpetersäure zukommenden; sie nimmt mit der Zahl der eintretenden Chloratome zu, und kommt bei der Trichloressigsäure, deren Dissociation schon etwa 0·8 von der der Salpetersäure beträgt, dem Werte derselben schon ziemlich nahe.

Man kann sich fragen, ob die Differenz der den schwachen Säuren zukommenden Volumänderungen gegen den Grenzwert 20 nicht als Mass ihres Dissociationszustandes dienen kann. Dies muss verneint werden, denn es würde voraussetzen, dass die bei vollständiger Dissociation erfolgende Volumänderung bei allen Säuren gleich gross sei. Es ist zur Zeit kein Umstand bekannt, welcher eine solche Voraussetzung als notwendig oder berechtigt erscheinen liesse. Wohl aber ist aus den vorhan-

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) 18, 328. 1878.

denen Zahlen abzunehmen, dass die entsprechenden Volumänderungen von gleicher Grössenordnung sind.

Für die Volumänderungen bei der Vermischung von verdünnten Lösungen neutraler Salze gilt ein dem Gesetz der Thermoneutralität entsprechendes Gesetz der „Volumneutralität". Dass die durch Valson und Bender gefundene additive Beschaffenheit der spezifischen Gewichte solcher Lösungen mit der Dissociationstheorie im Einklang stehen, hat Arrhenius schon früher[1]) ausführlich gezeigt.

Man ist somit zu der Behauptung berechtigt, dass die Dissociationstheorie der Elektrolyte nicht nur nirgend mit den Thatsachen in Widerspruch gerät, sondern dass sie zum erstenmale eine Anzahl bisher unverstanden und unerklärt gebliebener Beziehungen als notwendig hat voraussehen lassen, wobei der Erfahrung nur der Zahlenwert der auftretenden Konstanten zu entnehmen war.

---

## Zweiter Teil.

### Normale und anormale Reaktionen.

In der analytischen Chemie giebt es eine grosse Anzahl von Reaktionen, deren man sich zur Erkennung der verschiedenen Stoffe auf nassem Wege bedient. Da solche Vorgänge, um analytisch verwertbar zu sein, sich in kürzester Frist abspielen müssen, so kann es sich nur um solche zwischen Elektrolyten, Säuren, Basen oder Salzen handeln, und es müssen auf die analytischen Reaktionen die Gesetze anwendbar sein, welche für die Vorgänge zwischen Elektrolyten gelten.

Da letztere ausschliesslich im Austausch von Jonen bestehen, so folgt, dass die analytischen Reaktionen auf nassem Wege bestimmte Elemente oder Elementengruppen nur anzeigen können, wenn dieselben als Jonen vorhanden sind. Diese einfache Regel gestattet, das ganze Gebiet der hierhergehörigen Erscheinungen zu übersehen und einheitlich darzustellen. Insbesondere findet eine Anzahl sogenannter anormaler Reaktionen durch dieselbe ihre sachgemässe Erledigung. Die Anwendung wird am besten an einigen Beispielen klar werden.

Silberlösungen sind als Reagens auf Chlorverbindungen bekannt. Doch giebt es eine Anzahl von Chlorverbindungen, welche mit Silber nicht

---

[1]) Diese Zeitschr. 1, 640. 1887.

reagieren. Dies sind ausschliesslich solche, welche das Chlor nicht als Jon abspalten. Die Chlorsubstitutionsprodukte der Essigsäure gehören beispielsweise hierher; aus keinem derselben wird durch Silberlösung unmittelbar Chlorsilber gefällt. Denn die Jonen des monochloressigsauren Natrons z. B. sind *Na* und $CH^2Cl.CO^2$ und die Lösungen desselben können daher nur die Reaktionen dieser Jonen geben.

Noch eindringlicher wird die Wichtigkeit der Regel in einzelnen Fällen der anorganischen Chemie. Das Natriumplatinchlorid bildet als Salz der Platinchlorwasserstoffsäure die Jonen *Na* und $PtCl^6$. Da es kein Chlor als Jon abspaltet, giebt es auch kein Chlorsilber. Die Verhältnisse bei der Wechselwirkung von Platinlösungen mit Silberlösungen sind von Jörgensen[1]) klar gelegt worden. Derselbe zeigt, dass beim Zusatz von zwei Äquivalenten Silber alles Chlor und alles Platin gefällt wird, indem die Reaktion $Na^2PtCl^6 + 2AgNO^3 = NaNO^3 + Ag^2PtCl^6$ stattfindet. Die letztere Verbindung scheidet sich als ledergelber Niederschlag ab, der nicht sehr beständig ist. Durch einige Versuche habe ich zum Überfluss mich selbst von der Richtigkeit dieser Ergebnisse überzeugt. Es wurden beispielsweise 0·351 g krystallwasserhaltiges Natriumplatinchlorid mit 25 ccm $\frac{1}{10}$-normaler Silbernitratlösung gefällt, und in dem klaren Filtrat der Silbergehalt bestimmt. Daraus ergab sich, dass die Menge des verbrauchten Silbers 12·7 ccm betrug; nach der oben stehenden Formel berechnet sich 12·5 ccm.

Weitere Beispiele bieten sich in Fülle dar. Das gelbe Blutlaugensalz zeigt weder die Reaktionen des Cyans, noch die des Eisens, denn es enthält keines von beiden als Jon. Da seine Jonen $K^4$ und $Fe(CN)^6$ sind, so zeigt es die Reaktionen der Kaliumverbindungen und ausserdem die besonderen, welche dem Jon $Fe(CN)^6$ zukommen. Das blaue Salz $K^3Cr(C^2O^4)^3$, welches man durch Kochen von Kaliumbichromat mit Kleesalz und Oxalsäure erhält, giebt die Reaktionen des Kaliums, nicht aber die der Oxalsäure; insbesondere bleibt es beim Zusatz von Chlorcalcium völlig klar. Es besitzt eben nicht das Jon der Oxalsäure $C^2O^4$, sondern ein zusammengesetzteres $Cr(C^2O^4)^3$.

Die Anwendungen der Regel sind so einfach, dass Jeder sich alsbald eine beliebige Anzahl weiterer Beispiele sammeln kann. Ich gehe deshalb auf einen weiteren Punkt von Belang über, auf die Frage von der Beständigkeit der Jonenkomplexe.

Wiewohl Monochloracetate von Silberlösungen nicht unmittelbar gefällt werden, scheidet sich doch allmählich, namentlich in der Hitze, aus

---

[1]) J. f. pr. Ch. **16**, 345. 1877.

den gemengten Lösungen Chlorsilber ab, und dabei bildet sich Glycolsäure. Diese Reaktion erfolgt indessen unvergleichlich viel langsamer, als z. B. die zwischen Silbernitrat und Chlorkalium; während die Zeit, welche die letztere erfordert, kürzer ist, als dass wir mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln sie messen könnten, kann man jene Lösungen in der Kälte tagelang stehen lassen, bevor die erste merkliche Trübung sich zeigt. In anderen Fällen erfolgt die Reaktion schneller; $\beta$-Jodpropionsäure z. B. giebt sehr bald mit Silberlösungen Niederschläge von Jodsilber, doch beansprucht der Vorgang immerhin eine erhebliche Zeit, um vollständig zu werden.

Solche Reaktionen gestatten eine ähnliche Auffassung, wie die zwischen Elektrolyten im gewöhnlichen Sinne, nur mit einem sehr beträchtlichen Gradunterschiede. Der Körper $NaOCOCH^2Cl$ zerfällt hauptsächlich in die Jonen $Na$ und $OCOCH^2Cl$, daneben aber, allerdings in äusserst kleiner Menge, in die Jonen $NaOCOCH^2$ und $Cl$, von denen das erstere aus einer anwesenden Basis, eventuell (aber schwieriger) aus dem Wasser Hydroxyl an sich nimmt, während das Metall der Basis, oder der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor ein Chlorid oder Salzsäure (in dissociiertem Zustande) bildet.

Um diese Betrachtung allgemein auszudrücken, muss somit gesagt werden, dass ein Elektrolyt eventuell nach verschiedener Richtung sich elektrolytisch spalten kann. Im allgemeinen wird eine bestimmte Richtung weitaus die vorherrschende sein, und die entsprechenden Reaktionen erfolgen deshalb in unmessbar kurzer Zeit; den anderen Richtungen entsprechen langsam verlaufende Prozesse. Da insbesondere die organischen Verbindungen, soweit sie nicht Salze sind, sämtlich zur Klasse der Nichtelektrolyte im gewöhnlichen Sinne gehören, also nicht in merklicher Menge in Jonen gespalten sind, so erklärt sich hieraus der für dieses Gebiet so charakteristische langsame Verlauf der Vorgänge, welche zur Anwendung möglichst hoher Temperaturen, eventuell unter verstärktem Druck zur Beschleunigung der Vorgänge zwingt. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Wirkung der Beschleuniger, des Chlorwasserstoffs bei der Esterbildung, des Eisenchlorids beim Chlorieren, des Essigäthers bei der Wirkung des Natriums u. s. w. in nichts anderem besteht, als in der Bildung zusammengesetzter Elektrolyte.

Durch diese Betrachtungen fällt auch ein neues Licht auf die Frage der Doppelsalze. Dieser Begriff ist im Laufe der Zeit ein wenig unbestimmt geworden. Während man Blutlaugensalz schwerlich mehr als ein Doppelsalz von Kaliumcyanid und Eisencyanid bezeichnen wird, werden Kaliumplatinchlorid, Kaliumchromoxalat u. s. w. noch meist Doppelsalze

genannt; beim Alaun, Carnallit u. s. w. endlich ist die Bezeichnung als Doppelsalz unzweifelhaft.

Nach dem oben Erörterten ist keiner Verbindung zweier Salze oder dergleichen der Name eines Doppelsalzes beizulegen, welche andere Reaktionen giebt, als ihre Bestandteile einzeln. In all diesen Fällen haben sich letztere unzweifelhaft zu einer zusammengesetzteren Verbindung vereinigt, welche neue Jonen bildet und einheitlich aufgefasst werden muss. So sind Kaliumplatinchlorid und Kaliumchromoxalat sicherlich keine Doppelsalze, sondern Salze zusammengesetzterer Säuren.

Es ist nicht schwierig, die Berechtigung dieser Auffassung auch an anderen Erscheinungen nachzuweisen. Wir besitzen gegenwärtig mehrere Hilfsmittel, um uns über die Molekulargrösse gelöster Stoffe Auskunft zu verschaffen, und es lässt sich ohne Prophetengabe voraussagen, dass die erwähnten Salze z. B. den Gefrierpunkt des Wassers in der vorauszusehenden Weise erniedrigen werden. Bestände das Natriumplatinchlorid aus Chlornatrium und Chlorplatin, der Formel $2\,NaCl + PtCl^4$ entsprechend, so müsste seine normale Lösung einen Gefrierpunkt von fast $5 \times -1{\cdot}9 = -9{\cdot}5$ zeigen, indem die beiden Chlornatriumatome, da sie ziemlich stark dissociiert sind, wie vier Molekeln wirken müssten, während das Platintetrachlorid, welches wahrscheinlich kein guter Elektrolyt ist, als fünfte Molekel in Betracht kommt. Ist das Salz dagegen $Na^2 \cdot PtCl^6$, so sind, bei seiner gleichfalls ziemlich vollständigen Dissociation, nur drei Molekeln, $2\,Na$ und $PtCl^6$ vorhanden, und die Gefrierpunktserniedrigung seiner normalen Lösung kann nicht mehr, als $3 \times -1{\cdot}9 = -5{\cdot}7$ betragen. Ähnliches gilt für das Kaliumchromoxalat. Das Doppelsalz $3\,K^2C^2O^4 + Cr^2(C^2O^4)^3$ würde in $9 + 5 = 14$ Jonen zerfallen, das Salz $2\,K^3CrC^6O^{12}$ dagegen nur in 8 Jonen; auch hier würde die Entscheidung keine Schwierigkeiten machen.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage bietet die Thermochemie. Die Salze der „komplexen Säuren" bilden sich stets unter merklichen thermischen Wirkungen, wohl ausnahmelos unter Wärmeentwickelung, aus den einfachen Salzen; bei den echten Doppelsalzen fehlt dagegen eine solche Wirkung, wie schon Graham in einzelnen Fällen feststellen konnte, völlig. Es lässt sich daher wiederum mit Sicherheit voraussagen, dass z. B. das Platinchlorid, $PtCl^4$ von Norton[1]) sich mit Salzsäure unter Wärmewirkung zu Chlorplatinwasserstoffsäure verbinden wird (mit den Alkalichloriden erfolgt die Verbindung zu langsam).

In vielen Fällen können endlich die Erscheinungen der elektrischen

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) 2, 269.

Leitfähigkeit herangezogen werden. Da in verdünnten Lösungen von Salzen sich die Leitfähigkeiten sehr annähernd summieren, so lässt sich leicht entscheiden, ob der thatsächlich zu beobachtende Wert dieser Summe entspricht oder nicht. Hierzu kommen noch die quantitativen Verhältnisse der Wanderung der Jonen. Besteht Natriumplatinchlorid aus $2NaCl$ und $PtCl^4$, so muss nach der Elektrolyse Natrium und Platin zur Kathode, Chlor zur Anode gewandert sein. Die Menge des Platins muss also an der Kathode zugenommen haben, oder mindestens, wenn $PtCl^4$ kein Elektrolyt sein sollte, gleichgeblieben sein. Ist das Salz dagegen $Na^2 . PtCl^6$, so muss Platin zur Anode gewandert sein, und an der Kathode muss nach dem Versuch weniger Platin vorhanden sein, als vorher.[1])

Ebensowenig Schwierigkeiten, wie diese Verbindungen, machen die echten Doppelsalze, welche in ihren Lösungen dieselben Reaktionen geben, wie ihre Bestandteile. Hierher gehören die Alaune, die Doppelsulfate der Alkali- und Magnesiumreihe, Carnallit und dergleichen. Die durch sie veranlassten Gefrier- und Siedepunktserniedrigungen sind einfach die Summen der den Bestandteilen zukommenden Werte, und ebenso die anderen Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Überführungsverhältnisse u. s. w. Solche Salze existieren nur in festem Zustande, und nicht in ihren Lösungen.

Gegen diesen Schluss hat sich in neuerer Zeit Rüdorff[2]) gewendet. Indem derselbe im allgemeinen zeigte, dass aus Lösungen derartiger echter Doppelsalze die beiden Bestandteile in anderen Verhältnisse diffundieren, als sie im Doppelsalze vorhanden sind, schloss er ganz richtig, dass dieselben in ihren Lösungen nicht mehr bestehen. (Streng genommen wird indessen dadurch nur das Vorhandensein einer teilweisen Zersetzung erwiesen, die auch möglicherweise vollständig sein kann; ein Mass derselben lässt sich aus den Versuchen nicht ableiten.)

Als Rüdorff aber, um die Lösung im Dialysator stets nahezu gesättigt zu halten, festes Doppelsalz in denselben brachte, ergab sich, dass die hinausdiffundierenden Mengen sich viel mehr dem Verhältnis näherten, in welchem sie im Doppelsalze enthalten sind. Er schloss daraus, dass in gesättigten Lösungen kurz vor der Krystallisation die Bestandteile zum Doppelsalz zusammentreten.

Dieser Schluss scheint mir nicht stichhaltig. Abgesehen davon, dass

---

[1]) Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass in jedem Falle eine der ausgeschiedenen Natriummenge äquivalente Menge metallischen Platins an der Kathode sekundär ausgeschieden wird, die in Rechnung gezogen werden muss.

[2]) Berl. Ber. 21, 1885. 1888.

der Sättigungspunkt für keine einzige andere Eigenschaft der Salzlösungen ein besonderer Punkt ist, also die Thatsache der Sättigung für den Zustand des gelösten Salzes ohne jede Bedeutung ist, lässt sich zeigen, dass die von Rüdorff beobachtete Erscheinung eintreten muss, auch ohne dass sich irgendwelche Doppelsalze in der Lösung zu bilden brauchen. Nehmen wir den Fall des Kaliumkupfersulfats. Befindet sich im Dialysator eine gesättigte Lösung desselben nebst Krystallen, so wird zunächst vom leichter diffundierenden Kaliumsulfat mehr hinausgehen, als vom Kupfersulfat. Es geht dann ein Teil des Doppelsalzes in Lösung, wodurch gleiche Äquivalente beider Salze in die Flüssigkeit hinübertreten. Dadurch wird die Lösung relativ reicher an Kupfersulfat, und der Diffusionsstrom desselben verstärkt sich. Der Vorgang wiederholt sich so lange, bis durch die Diffusion Kupfersulfat und Kaliumsulfat in demselben Verhältnis hinaustreten, in welchem sie im Doppelsalz enthalten sind, und sich in der diffundierenden Lösung durch Auflösen ersetzen. Wenn also Rüdorff seinen Dialysator, nachdem die Dialyse einige Zeit gedauert hatte, in frisches Wasser gebracht hätte, so hätte er in letzterem die beiden Bestandteile in einem Verhältnis angetroffen, das dem des Doppelsalzes noch viel näher kommt.

Zwischen den oben charakterisierten äussersten Typen giebt es nun aber auch Übergangsglieder. Es wurde schon oben (S. 598) darauf hingedeutet, dass der Zerfall molekularer Komplexe nicht ausschliesslich nach einer Richtung stattzufinden brauche. Ist nun ein komplexes Salz in der Lösung auch nur in geringem Grade in seine Bestandteile gespalten, so machen sich die getrennten Anteile mit ihren eigenen Reaktionen geltend. Sind nun diese Reaktionen von solcher Beschaffenheit, dass sie schnell und (praktisch gesprochen) vollständig erfolgen, so kann es den Anschein haben, als wenn das Doppelsalz völlig gespalten wäre, indem sich, wenn ein Teil des gespaltenen Salzes verbraucht ist, neues gespalten wird und so fort, bis die Spaltung vollständig ist. In solchen Fällen müssen meist mehrere der oben genannten Mittel angewendet werden, wenn eine Aufklärung über den Zustand des Salzes gewonnen werden soll.

So löst sich z. B. Nickelcyanür in Cyankalium zu dem Salz $2KCN.Ni(CN)^2$ oder $K^2Ni(CN)^4$ auf. Da dasselbe durch Salzsäure unter Abscheidung von Nickelcyanür zersetzt wird, so könnte man es für ein wahres Doppelsalz halten, welches aus $2KCN + Ni(CN)^2$ besteht, wobei das Nickelcyanür durch Cyankalium in Lösung gehalten wird. Eine solche Auffassung wäre indessen falsch. Schon die gelbe Farbe der Lösung zeigt, dass in derselben nicht Nickel als Jon vorhanden sein kann, denn alle Salze, welche unzweifelhaft Nickeljonen enthalten, sind grün

gefärbt.[1]) Auch kann man sich leicht überzeugen, dass etwas verdünntere Lösungen des Salzes nach Zusatz von Salzsäure sehr lange klar bleiben, und kein Nickelcyanür ausscheiden. Es liegt also ein Salz einer komplexen Säure, $H^2Ni(CN)^4$ vor, welche in freiem Zustande nicht sehr beständig ist.

Ähnliches gilt für die Verbindungen der mehrbasischen organischen Säuren mit den Sesquioxyden, dem Antimonoxyd, der Borsäure, welche besonders leicht als Salze aus den sauren Alkalisalzen jener Säuren und den Oxyden entstehen. Die Klasse der hierhergehörigen komplexen Säuren ist sehr gross; alle die Säuren, welche die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien verhindern, thun dies nur, weil sie mit jenen komplexe Säuren bilden. Wir können allgemein sagen: wo irgend ein Stoff „abnorme Reaktionen" zeigt, ist er nicht mehr als Jon vorhanden.

Es ist einleuchtend, dass dieser Satz, indem er einerseits gestattet, eine grosse Anzahl von Thatsachen unter einen Gesichtspunkt zu bringen, andererseits eine Reihe von bisher noch nicht beantworteten Fragen hervorruft. Ich habe begonnen, im Verein mit mehreren jüngeren Fachgenossen die Konsequenzen jenes Satzes einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, und werde nicht versäumen, über die Ergebnisse derselben seinerzeit Bericht zu erstatten.

Eine „ungestörte Bearbeitung des Gebietes" beabsichtige ich mir hierdurch nicht „zu sichern"; ich würde es vielmehr mit Freude begrüssen, wenn von anderen Fachgenossen die oben erörterten Gesichtspunkte, ob pro oder contra, in Betracht gezogen werden sollten.

[1]) Durch die Entdeckung des dritten Metalles in Kobalt und Nickel werden diese Betrachtungen im Wesen nicht beeinflusst.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Mai 1889.

# Bestimmung des Molekulargewichts aus Siedepunktserhöhungen.

Von

**Ernst Beckmann.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Bekanntlich lässt sich das Molekulargewicht relativ schwerflüchtiger löslicher Substanzen aus der Dampfdruckverminderung ermitteln, welche die Lösung im Vergleich mit dem Lösungsmittel zeigt. Erhitzt man einerseits das Lösungsmittel, andererseits die Lösung unter dem gleichen Druck zum Sieden, so spricht sich die Dampfdruckdifferenz in einer Siedepunktserhöhung aus. Eine Proportionalität zwischen der Dampfdruckverminderung, der Temperatursteigerung und dem Prozentgehalt der Lösung vorausgesetzt, werden äquimolekulare Lösungen den gleichen Siedepunkt aufweisen. Weiterhin muss dann bei Anwendung zweckmässiger Verdünnungen aus der Siedepunktserhöhung ganz analog wie aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht des gelösten Körpers gefunden werden.

Der genauen Siedepunktsbestimmung von Lösungen stehen allerdings, wie jedermann weiss, die erheblichsten Schwierigkeiten im Wege. Eine eingehende Untersuchung, welche ich auf die gütige Veranlassung des Herrn Professor Ostwald unternommen habe, liess indessen nicht nur diese Hindernisse beseitigen, sondern führte zu dem erfreulichen Ergebnis, dass Molekulargewichte aus Siedepunktserhöhungen sich ziemlich ebenso sicher und kaum weniger schnell und bequem wie nach der Raoultschen Gefriermethode ermitteln lassen.

Indem wegen Raummangels erst im nächsten Hefte dieser Zeitschrift die ausführliche Beschreibung des ausgearbeiteten Verfahrens Aufnahme finden kann, will ich hier wenigstens andeuten, dass eine Bekleidung des Thermometergefässes mit Asbest sehr genaue Temperaturablesungen ermöglicht. Dabei muss aber für ununterbrochenes, ganz gleichmässiges Sieden der Flüssigkeit Sorge getragen sein.

Nach einer freundlichen gesprächsweisen Mitteilung meines verehrten Kollegen S. Arrhenius ergiebt sich aus bereits bekannten Daten die

Siedepunktserhöhung, welche ein Molekül Substanz bei 100 g Lösungsmittel bewirkt, indem man in die van't Hoffsche Formel $0{\cdot}02 \cdot \frac{T^2}{W}$ für $W$ die latente Verdampfungswärme des Lösungsmittels einführt. Die für Äther hiernach berechnete Erhöhung beträgt 21°. Mit Hilfe dieser Konstanten sind die nachfolgenden beispielsweise aufgeführten Molekulargewichte in analoger Weise, wie bei der Gefriermethode aus den Versuchsdaten berechnet.

**Gewöhnlicher Atmosphärendruck: 748—760 mm, Lösungsmittel: reiner Äther.**

| | g Substanz auf 100 g Äther | Siedepunkts-erhöhung | Gefundene mol. Ern. | Gefundenes Molekular-gewicht | Normal-werte |
|---|---|---|---|---|---|
| Acetophenonoxim | 2·21 | 0·338 | 20·65 | 137 | 135 |
| Äthylbenzoat | 4·74 | 0·665 | 21·04 | 150 | 150 |
| Anilin | 2·153 | 0·484 | 20·91 | 93·4 | 93 |
| | 1·826 | 0·410 | 20·88 | 93·5 | 93 |
| Benzoësäure | 1·846 | 0·325 | 21·48 | 119 | 122 |
| Benzophenon | 2·700 | 0·300 | 20·22 | 189 | 182 |
| Kampher | 1·76 | 0·240 | 20·73 | 154 | 152 |
| Hydrochinon | 1·913 | 0·357 | 20·53 | 113 | 110 |
| Naphtalin | 2·011 | 0·337 | 21·45 | 125 | 128 |
| Phenetol | 5·078 | 0·877 | 21·07 | 122 | 122 |
| Phenol | 4·641 | 1·010 | 20·46 | 96·5 | 94 |
| | | Mittel: | 20·90 | | |

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium, den 31. Mai 1889.

# Über die Legierungen.

Von

**P. Silow.**

(Vorläufige Notiz.)

Wird ein fester Körper durch ein tropfbares Fluidum in den flüssigen Zustand übergeführt, so nennt man die erhaltene homogene Flüssigkeit eine Lösung. Unter einem flüssigen Gemisch versteht man eine homogene Flüssigkeit, welche durch das Hinzufügen einer Flüssigkeit zu einer anderen entsteht. Den Herren van't Hoff, Arrhenius, Raoult u. a. haben wir die neulich entwickelte Theorie der Lösungen und Gemische zu verdanken, welche durch sehr viele Experimente bestätigt wird und eine grosse Reihe von Erscheinungen erklärt.

Das Anwendungsgebiet dieser Theorie ist von Ramsay erweitert worden, indem er die Amalgame als Lösungen verschiedener Metalle im Quecksilber auffasste und füglich dieselben den Lösungen beizuzählen lehrte. Die schwachen Amalgame (d. h. diejenigen, welche einen geringen Gehalt an festem Metall besitzen) scheinen alle Eigenschaften von Lösungen aufzuweisen: die Spannung ihrer Dämpfe ist geringer, als diejenige der Quecksilberdämpfe; ihr Erstarrungspunkt ist niedriger, als der des Quecksilbers.

Die erwähnte Theorie kann aber noch eine weitere Ausdehnung finden, wenn wir die Legierungen den Gemischen zurechnen: wir können dieselben als erstarrte Mischungen von zwei geschmolzenen Metallen ansehen. Tritt keine chemische Aufeinanderwirkung unter diesen Metallen ein, so müssen die Legierungen alle Eigenschaften der Gemische zur Schau tragen: es soll unter anderem ihr Erstarrungspunkt niedriger sein, als der des entsprechenden reinen Metalls, welcher als Lösungsmittel dient.

Im allgemeinen steht dieses Postulat mit den bekannten Thatsachen im Einklang. So ist Stahl leichter schmelzbar (1350°), als Eisen (1550°);

dasselbe unterscheidet sich von Eisen durch eine Beimischung von Kohlenstoff. Gold schmilzt bei 1245°, goldene Münzlegierung bei 1180°. Kupfer schmilzt bei 1054°, Messing dagegen bei 1015° und Bronze bei 900°.

Für die molekulare Depression der Erstarrungspunkte der Gemische, demnach auch der Legierungen, hat van't Hoff folgende zwei Gleichungen aufgestellt. Erstens

a) $$\tau = \frac{t-s}{\sigma} K,$$

wo $t$ und $s$ die Erstarrungspunkte des reinen Metalls und der Legierung, $\sigma$ die den 100 Teilen eines Metalls beigemischte Masse eines anderen, $K$ das Molekulargewicht des beigemischten Metalls bezeichnen, und zweitens

b) $$\tau = 0{\cdot}02 \frac{T^2}{L},$$

wo $T$ die absolute Erstarrungstemperatur des reinen Metalls (also $T = t + 273$) und $L$ seine Schmelzwärme ausdrücken.

Wenn die kinetische Theorie der Lösungen auch auf die Legierungen anwendbar ist, so sollen die beiden Formeln gleiche Zahlenwerte liefern. Ich will hier einige Berechnungen anführen.

I. 21·2 Gewichtsteile Cadmium sind mit 78·8 Teilen Wismut gemischt (Tab. v. Landolt, S. 113).

$t = 266{\cdot}8^\circ$; $s = 146{\cdot}3^\circ$; $\sigma = 26{\cdot}9$; $K = 111{\cdot}7$; $L = 12{\cdot}64$.

a) $\tau = 120{\cdot}5 \,.\, 111{\cdot}7/26{\cdot}9 = 500.$

b) $\tau = 0{\cdot}02 \,.\, (539{\cdot}8)^2/12{\cdot}64 = 461.$

II. 10 Teile Blei werden mit 100 Teilen Zinn legiert (Wied. Ann. **34**, S. 577).

$t = 228^\circ$; $s = 209^\circ$; $\sigma = 10$; $K = 206{\cdot}4$; $L = 13{\cdot}21$.

a) $\tau = 19 \,.\, 206{\cdot}4/10 = 3922.$

b) $\tau = 0{\cdot}02 \,.\, (501)^2/13{\cdot}31 = 3770.$

III. 5 Teile Gold werden mit 95 Teilen Platin gemischt (Landolt, S. 114).

$t = 1775^\circ$; $s = 1730^\circ$; $\sigma = 5{\cdot}26$; $K = 196{\cdot}2$; $L = 27{\cdot}18$.

a) $\tau = 45 \,.\, 196{\cdot}2/5{\cdot}26 = 1678.$

b) $\tau = 0{\cdot}02 \,.\, (2047)^2/27{\cdot}18 = 3085.$

Da das Experiment für $\tau$ nur ca. die Hälfte der von der Theorie ge-

forderten Grösse liefert, so ist nach Arrhenius zu schliessen, dass die Goldpartikeln in Platin gelöst sich zu zwei associieren.

Weitere Berechnungen sind meines Erachtens überflüssig. Es sei hier nur bemerkt, dass die bis jetzt angestellten Versuche sich dazu wenig eignen und eine grössere Übereinstimmung der Ergebnisse nicht zu erwarten ist. Es müssen spezielle Versuche mit entsprechenden Mitteln und Material ausgeführt werden, womit ich mich in der nächsten Zukunft zu befassen beabsichtige.

Warschau, den 24. Mai 1889.

---

# Über die Beziehung zwischen der Affinität in absolutem Mass und Ostwalds Affinitätsgrössen.

Von

**J. H. van't Hoff.**

Da durch die Untersuchungen von Ostwald[1]) ein umfassendes Material zur Kenntnis der Gleichgewichtsbedingung bei der Spaltung der organischen Säuren in deren Jonen gesammelt ist, möchte ich die Beziehung hervorheben, welche zwischen diesem Gleichgewichtszustand und der Affinität der betreffenden Jonen obwaltet.

Die vom genannten Autor erhaltenen, als Affinitätsgrössen bezeichneten Zahlen sind bekanntlich die für jede Säure konstanten Werte:

$$k = \frac{m^2}{(1-m)\,v},$$

worin $m$ der in Jonen gespaltene Teil der Säure und $v$ das Volum (in Litern) ist, worin ein Grammmolekül vorhanden. Bei der Essigsäure ist z. B. für $v = 1000$, d. h. in Tausendstelnormallösung, $m = 0{\cdot}125$, also $12^1/_2\,\%$ in Jonen gespalten; demnach wird:

$$k = \frac{0{\cdot}125^2}{(1-0{\cdot}125)\,1000} = 0{\cdot}000018.$$

Wird nun als Mass der Affinität die Arbeit aufgefasst, welche eine Reaktion zu leisten vermag, so lässt sich aus Ostwalds Zahlen leicht die Affinität ermitteln, welche die Vereinigung der Jonen zu Säure veranlasst. Wie leicht ersichtlich, ist diese Arbeit von der Konzentration abhängig, worin einerseits die Jonen vor Vereinigung, andererseits die Säure nach Bildung befindlich ist; nachfolgende Berechnung bezieht sich beiderseits auf normale Konzentration, wofür die Affinität folgenden einfachen Ausdruck erhält:

$$A = 2\,Tl \cdot \frac{1}{k},$$

$T$ ist die absolute Temperatur, wobei die Affinitätsgrösse $k$ bestimmt wurde; $A$ ist die in Kalorien ausgedrückte Arbeit, welche die Bildung

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 418.

eines Kilogrammmoleküls Säure aus seinen Jonen zu leisten vermag, falls es sich um normale Lösung handelt und obige Menge also vor und nach der Umwandlung sich im Kubikmeter befindet.

Der Beweis dieser Beziehung, welcher am andern Orte[1]) ausführlich gegeben ist, lässt sich kurz darin zusammenfassen, dass bei der Temperatur $T$ ein umkehrbarer Kreisprozess in folgenden vier Phasen ausgeführt wird:

1) Ein Kilogrammmolekül der zwei Jonen in normaler Lösung wird in Normalsäure übergeführt, unter Leistung der in Rede stehenden Arbeit $A$;

2) Die Konzentration (= 1) der entstehenden Säure wird auf $\frac{1-m}{v}$ gebracht, unter Leistung einer Arbeit $2\,Tl \cdot \frac{v}{1-m}$;

3) Die so verdünnte Säure wird in Jonen verwandelt, und zwar so, dass letztere die Konzentration $\frac{m}{v}$ bekommen, welche die eben anwesende Säurekonzentration im Gleichgewicht hält, was ohne Arbeitsleistung statt findet;

4) Die Konzentration $\frac{m}{v}$ der zwei Jonen wird auf die Einheit zurückgeführt, was unter einer Arbeitsleistung $2 \cdot 2\,Tl \cdot \frac{m}{v}$ erfolgt.

Da die gesamte Arbeitsleistung in diesem bei konstanter Temperatur ausgeführten reversiblen Kreisprozesse Null sein muss, erhält man die Beziehung:

$$A + 2\,Tl \cdot \frac{v}{1-m} + 4\,Tl \cdot \frac{m}{v} = 0,$$

woraus, bei Berücksichtigung von:

$$k = \frac{m^2}{(1-m)\,v}$$

die angegebene Gleichung

$$A = 2\,Tl \cdot \frac{1}{k}$$

hervorgeht.

Schliesslich sei für einige der wichtigsten Repräsentanten das Resultat der Berechnung angeführt:

| | 100 $k$ | $A$ |
|---|---|---|
| Ameisensäure | 0·0214 | 2520 |
| Essigsäure | 0·0018 | 3260 |
| Propionsäure | 0·00134 | 3340 |
| $\alpha$-Oxypropionsäure | 0·0138 | 2650 |
| $\beta$-Oxypropionsäure | 0·00311 | 3090 |

[1]) Kongl. Swenska Akademiens Handl. 1886, S. 50.

| | | 100 $k$ | $A$ |
|---|---|---|---|
| Glycerinsäure | | 0·0228 | 2500 |
| Benzoësäure | | 0·006 | 2900 |
| Oxybenzoësäure | $OH$2 | 0·102 | 2050 |
| „ | 3 | 0·0087 | 2790 |
| „ | 4 | 0·00286 | 3120 |
| Dioxybenzoësäure | $OH$2·3 | 0·114 | 2020 |
| „ | 2·4 | 0·0515 | 2250 |
| „ | 2·5 | 0·108 | 2040 |
| „ | 2·6 | 5 | 898 |
| „ | 3·4 | 0·0033 | 3070 |
| „ | 3·5 | 0·0091 | 2770 |
| Trioxybenzoësäure | $OH$3·4·5 | 0·004 | 3000 |
| „ | 2·3·4 | 0·55 | 1550 |
| „ | 2·4·6 | 2·1 | 1150 |
| Trichloressigsäure | | 121 | — 60 |
| Picolinsäure | | 0·0003 | 3790 |

Die von Ostwald entdeckten Beziehungen zwischen Affinitätsgrösse und Konstitution, welche bei der Teilung der erstgenannten Konstanten zu Tage treten, spiegeln sich in der Affinität als Differenzen wieder, so z. B. ist die Differenz zwischen Glycerin- und Propionsäure fast gleich der Summe von den Differenzen zwischen letzterer und deren beiden Oxyderivaten.

Was die Bedeutung des negativen Wertes für Trichloressigsäure anbelangt, so sei bemerkt, dass die berechneten Affinitätswerte sich gleich Null herausstellen für diejenigen Säuren, welche in doppeltnormaler Lösung halb gespalten sind: da eben besteht zwischen Säure und Jonen bei normaler Konzentration Gleichgewicht und die in Rede stehende Arbeit wird also Null. Negative Arbeitsgrössen beziehen sich also auf diejenigen Säuren, welche in doppeltnormaler Lösung mehr als halbgespalten sind und wo also bei normaler Konzentration die Affinität eine Jonenspaltung und keine Säurebildung zu veranlassen sucht.

# Referate.

**118. Über die Neubestimmung des Atomgewichts von Palladium** von E. H. Keiser (Chem. Sektion of the Journal of the Franklin Institute, April 1889). Es wurde Palladiumdiammoniumchlorid, $Pd(NH^3Cl)^2$, welches durch Auflösen in Ammoniak von Rhodiumverbindungen gereinigt war, nach vollständigem Trocknen im Wasserstoffstrome reduziert. Es wurde gefunden:

| Substanz | Palladium | Atomgewicht *Pd* |
|---|---|---|
| 0·83260 | 0·41965 | 106·459 |
| 1·72635 | 0·86992 | 410 |
| 1·40280 | 0·70670 | 355 |
| 1·57940 | 0·79562 | 342 |
| 1·89895 | 0·95650 | 321 |
| 1·48065 | 0·74570 | 292 |
| 1·56015 | 0·78585 | 322 |
| 1·82658 | 0·92003 | 317 |
| 2·40125 | 1·20970 | 355 |
| 1·10400 | 0·55629 | 400 |
| 0·93310 | 0·47010 | 366 |
| 16·74583 | 8·43606 | 106·3520 |

Das Atomgewicht ist auf $H = 1$ berechnet. Rechnet man es mit dem von demselben Verfasser bestimmten Atomgewicht $H = 1·0032$ auf $O = 16$ um, so folgt $Pd = 106·69$, also nicht ganz ein Prozent höher, als der Wert von Berzelius. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *W. O.*

**119. Das Atomgewicht des Chroms** von S. G. Rawson (Journ. Chem. Soc. 1889, 213—220). Es wurde zuerst Ammoniumdichromat durch Erhitzen zersetzt, und der entwickelte Stickstoff gesammelt, doch liess sich der Versuch nicht genau genug ausführen. Ferner wurde das Salz mit Alkohol und Salzsäure reduziert, mit Ammoniak gefällt, eingedampft und langsam zum Glühen erhitzt. Der Verf. bemerkt selbst, dass hierbei ein Fehler durch Rückbildung von Chromchlorid möglich sei, und behandelte daher den Glührückstand noch einmal mit Ammoniak; gegen einen Fehler durch Verflüchtigung des Chlorids hat er sich nicht besonders geschützt, und meint, die Deckel auf seinen Platinschalen seien ausreichend gewesen. Die Ergebnisse sind:

| $(NH^4)^2Cr^2O^7$ | $Cr^2O^3$ | $Cr:H$ |
|---|---|---|
| 1·01275 | 0·61134 | 52·130 |
| 1·08181 | 0·65266 | 010 |
| 1·29430 | 0·78090 | 020 |
| 1·13966 | 0·68799 | 129 |
| 0·98778 | 0·59595 | 016 |
| 1·14319 | 0·68987 | 059 |
| | | 52·061 |

Auf $O = 16$ bezogen ergiebt sich $Cr = 52 \cdot 17$. Die Zahl nähert sich ganz der von Siewert gefundenen. *W. O.*

**120. Über die Bildungswärme des Antimonwasserstoffs** von Berthelot und P. Petit (C. r. **108**, 546—550. 1889). Es wurde Antimonwasserstoff in eine Lösung von Brom und Bromkalium in Salzsäure geleitet, wodurch sich $3HBr + SbBr^5$ bildet. Antimonbromür giebt beim Auflösen in Salzsäure 48 *K*, und beim Bromieren mit gelöstem Brom zu Pentabromid noch 227 *K*, also in Summa 275 *K*. Die Zahlen für die Wärmetönung der ersten Reaktion sind nicht mitgeteilt, sondern nur das Resultat:

$$Sb + 3H = SbH^3 - 845\,K.$$

Es findet also eine sehr starke Wärmebindung statt. Da bei der Auflösung von 3 Äquivalenten Zink in Salzsäure nur etwa 513 *K* entwickelt werden, so kann sich nach den bekannten Ansichten des Verfassers aus der Legierung $Sb^2Zn^3$ kein Antimonwasserstoff bilden, sondern es muss mindestens $Sb^2Zn^5$ vorhanden sein. *W. O.*

**121. Über den Anfangszustand bei der Elektrolyse** von Piltschikow (C. r. **108**, 614—616). Wenn man in eine Salzlösung zwei Elektroden von dem Metall des Salzes setzt, so findet durch die kleinste elektromotorische Kraft ein Transport des Salzes statt. Ersetzt man die Kathode durch ein anderes (positiveres) Metall, so ist eine elektromotorische Kraft von 0·03 bis 0·04 *D* erforderlich, bevor die Metallabscheidung beginnt. Dies ist ziemlich unabhängig von dem negativen Bestandteil des Salzes, sowie von der Konzentration; auch bleibt der Wert für Zink, Kupfer und Silber ziemlich derselbe. Der Verfasser glaubt, dass die Erscheinung als ein Oberflächenphänomen aufgefasst werden muss. Das Metall scheidet sich auf der Kathode feinpulvrig aus, und die erforderliche Stromenergie dient dazu, das krystallinische Metall der Anode in jenen Zustand überzuführen. Die zugehörige Wärmemenge beträgt etwa 9 *K*. *W. O.*

**122. Einige Verbrennungswärmen** von Luginin (C. r. **108**, 620—622. 1889).

| | Verbrennungswärme |
|---|---|
| Metaldehyd, $C^6H^{12}O^3$ | 8050 *K* |
| Erythrit, $C^9H^{10}O^4$ | 5017 „ |
| Tricarballylsäure, $C^6H^8O^6$ | 5176 „ |

Die Zahlen beziehen sich auf konstantes Volum. *W. O.*

**123. Über die Potentialdifferenz zweier Metalle in Berührung** von A. Potier (C. r. **108**, 730—732. 1889). Da die scheinbare Potentialdifferenz zweier Metalle nur von der Beschaffenheit ihrer Oberflächen abhängt, so schliesst der Verfasser, dass sie eine Funktion der Oberflächenenergie ist. Es ist daher

$$V = \frac{d}{d\varepsilon}(M_1 - M),$$

wo $V$ die Potentialdifferenz und $\varepsilon$ die Flächendichte der Elektrizität auf den Metallen $M_1$ und $M$ ist. In einer Flüssigkeit ist

$$E = \frac{d}{d\varepsilon_1}[M_1 - L(\varepsilon_1)] + \frac{d}{d\varepsilon}[L(\varepsilon) - M],$$

wo $L(\varepsilon)$ sich auf die Flüssigkeit bezieht. Damit werden die von Lippmann beobachteten Erscheinungen in Beziehung gesetzt. Für diese giebt er die Formel $E = m - l + f(\varepsilon)$, wo $m$ und $l$ zwei Konstanten, und $f(\varepsilon)$ für alle Flüssigkeiten und Metalle denselben Wert hat.

Da die Oberflächenspannung mit der Temperatur veränderlich ist, so ist es auch die Potentialdifferenz. Dieser Veränderlichkeit entspricht der Peltiereffekt, welchen der Verfasser für das wahre Mass der Potentialdifferenz bei der Berührung zweier Metalle ansieht. Der Sitz der Potentialdifferenz befindet sich daher nicht an der Berührungsstelle der Metalle, sondern ausschliesslich an der Oberfläche, auf welche die Veränderungen bei der Ladung und Entladung beschränkt sind. *W. O.*

---

124. **Über die aktinoelektrischen Erscheinungen** von J. Borgmann (C. r. **108**, 733—735. 1889). Auf die Erscheinungen des Elektrizitätsverlustes negativ geladener Körper und der Ströme zwischen zwei Metallen bei der Bestrahlung hat die Zeit einen grossen Einfluss; die Erscheinung tritt nicht augenblicklich auf und verschwindet auch nicht augenblicklich, denn bei intermittierendem Licht wird in einem eingeschalteten Telephon kein Ton gehört. Eine Unterbrechung oder Herstellung des Stromschlusses brachte ein sehr deutliches Geräusch im Telephon hervor. *W. O*

---

125. **Über das Winden von Widerstandsrollen für die Messungen von Wechselströmen** von G. Chaperon (C. r. **108**, 799—801. 1889). Der Verfasser findet, dass man viel deutlichere Tonminima erhält, wenn man die Widerstände nicht bifilar, sondern so wickelt, dass der Draht einfach läuft, dass aber in jeder Drahtlage der Sinn der Wickelung gegen den der vorigen umgekehrt ist. Dadurch konnten Widerstände von 40000 bis 100000 Ohm erhalten werden, welche gute Minima gaben, während gewöhnliche bifilare Rollen höchstens 2000 bis 5000 Ohm zu messen gestatten. Es ist somit weniger die Selbstinduktion, als die Kapazität (wie schon Kohlrausch angab) der Widerstände, welche die Erlangung eines guten Minimums erschwert. *W. O.*

---

126. **Über die Löslichkeit der Salze** von H. Le Chatelier (C. r. **108**, 565—567. 1889). Zu einer bald mitzuteilenden Arbeit von Bakhuis Roozeboom macht der Verfasser die Bemerkung, dass nach seiner Überzeugung die von jenem als kontinuierlich gezeichnete Kurve für den Übergang der Lösung von $CaCl^2 . 6\,H^2O$ in Wasser und in wasserfreiem Salz an der Übergangsstelle (dem Schmelzpunkt des Hydrats) einen Knick haben müsse, und findet die Versuchsdaten des Erwähnten damit in Übereinstimmung.

Hiergegen wendet sich Roozeboom (ib. p. 744) mit der Bemerkung, dass die Kontinuität der Kurve durch den Versuch innerhalb der Fehlergrenzen wahrscheinlich gemacht werde; eine strenge thermodynamische Formel lässt das gleichfalls erkennen. Er betont dabei die Nützlichkeit der „Phasenregel".

Le Chatelier bemerkt dagegen, dass auch die Formel, welche Roozeboom anwendet, nur eine Annäherungsformel sei, und dass ihm die Versuchs-

zahlen durchaus mehr für das Vorhandensein eines Knickes zu sprechen scheinen, als für eine kontinuierliche Kurve (C. r. **108**, 801—803. 1889). *W. O.*

---

**127. Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure** von P. Sabatier (C. r. **108**, 738—741. 1889). In der Fortsetzung der früher (**2**, 247) erwähnten Untersuchungen giebt der Verfasser die konstante Umwandlungsgeschwindigkeit für verschiedene Gehalte; sie ist dem Gehalt annähernd proportional.

| Konzentration. | Konstante. |
|---|---|
| 0·400 | 0·00045 |
| 0·540 | 0·00051 |
| 0·585 | 0·00057 |
| 0·620 | 0·00059 |
| 0·775 | 0·00069 |
| 0·980 | 0·00081 |
| 1·170 | 0·00092 |
| 1·700 | 0·00104 |
| 2·400 | 0·00117 |

Die Konzentration ist in Grammmolekeln pro Liter gegeben. Der Einfluss der Temperatur wird durch die Formel

$$C = \mu^t (\alpha p + \beta)$$

gegeben, wo $\mu = 1{\cdot}128$ unabhängig von der Konzentration, $p$ der Gehalt, $\alpha$ und $\beta$ Konstanten sind.

Ferner hat derselbe (ib. 804—806) den Einfluss verschiedener fremder Stoffe untersucht. Ein Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure beschleunigt, und zwar, wie der Referent es vorausgesagt hatte (**2**, 247), letztere stärker als erstere. Die Wirkung nimmt stark mit der Temperatur zu. Essigsäure scheint verlangsamend zu wirken.

Nach genauer Neutralisation mit Kali bleibt die Lösung monatelang unverändert; bei 43° lässt sich eine langsame Umwandlung beobachten. Teilweise neutralisierte Flüssigkeiten wandeln sich, entsprechend dem Gehalt an freier Säure, schneller um. Ein Überschuss von Alkali bringt auch eine Beschleunigung, dem Neutralsalz gegenüber, hervor. *W. O.*

---

**128. Über die Verbrennungswärme einiger organischen Verbindungen** von Ossipow (C. r. **108**, 811—812. 1889).

| | | |
|---|---|---|
| Zimmtsäure, | $C^9H^8O^2$ | 10393 $K$ |
| Atropasäure, | $C^9H^8O^2$ | 10434 „ |
| Terebinsäure, | $C^7H^{10}O^4$ | 7666 „ |

Die früher (**2**, 649) für Zimmt- und Terebinsäure mitgeteilten Zahlen sind fehlerhaft, weil die Präparate nicht rein waren. *W. O.*

---

**129. Über die Transformationen und das Gleichgewicht in der Thermodynamik** von Gouy (C. r. **108**, 507—509. 1889). Der Verfasser will den thermodynamischen Ansatz nicht mehr auf die Zustandsänderungen des betrachteten

Systems allein beschränken, sondern auch die Änderungen der Aussenwelt hineinnehmen. Er gelangt dadurch zu einer Funktion $E$, die definiert ist durch

$$dE = d\tau + E\int\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) dQ,$$

wo $\tau$ die vom Operator gelieferte Arbeit ist. Für den Fall des Gleichgewichts wird

$$dE = d(U - \varepsilon T_0 S + W).$$

$E$ ist das mechanische Wärmeäquivalent, $W$ die äussere Arbeit. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

Hierzu bemerkt Duhem (C. r. **108**, 666. 1889), dass die Funktion mit dem thermodynamischen Potential identisch sei.

Gouy betont dagegen (ib. 794), dass seine Formel allgemeiner sei und das thermodynamische Potential als Spezialfall enthalte. *W. O.*

---

130. **Über die Zusammensetzung des Wassers** von Lord Rayleigh (Chem. N. **59**, 147—148. 1889). Die vom Verfasser früher ausgeführten Dichtebestimmungen von Sauerstoff und Wasserstoff führten zusammen mit dem von Scott ermittelten Volumverhältnis zu der Beziehung $O:H = 15{\cdot}914$ (**3**, 238). Es werden neue Versuche unternommen, indem Sauerstoff und Wasserstoff in besondere Ballons gewogen, mittelst Sprengelscher Pumpen aus denselben entnommen, gemischt und verpufft werden. Der Wasserstoff war, um ihn rein zu haben, aus Palladiumwasserstoff durch Erhitzen gewonnen. Fünf vorläufige Versuche gaben 15·93, 15·98, 15·98, 15·93, 15·92, Mittel 15·95. Wird diese Zahl für die Zusammendrückung der Ballons durch die Aussenluft nach dem Auspumpen korrigiert, so geht sie auf 15·87 hinunter, während Keiser (**2**, 765) 15·95 erhalten hatte.

Da die Verpuffung über Quecksilber im Eudiometer geschah, so konnten die rückständigen Unreinheiten der Gase untersucht werden. In einem Falle betrug der Rückstand an Stickstoff 0·05 ccm auf 2 l; doch befanden sich in demselben noch 0·10 ccm Kohlensäure.

Weitere Untersuchungen werden in Aussicht gestellt. *W. O.*

---

131. **Anwendung der Raoultschen Methode auf Legierungen** von C. T. Heycock und E. H. Neville (Ch. N. **59**, 157. 1889). Mit Zinnlegierungen wird eine Bestätigung der allgemeinen Gesetze, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes proportional der zugesetzten Metallmenge und umgekehrt proportional dem Atom-(Molekular-)gewicht des zugesetzten Metalles sei, gefunden. So verhielten sich *Zn, Cu, Ag, Cd, Pb, Hg;* Aluminium gab nur die halbe Erniedrigung und Antimon eine Erhöhung des Schmelzpunktes.

In der darauf folgenden Diskussion hebt Dr. Armstrong hervor, dass trotz der anscheinenden Regelmässigkeit ihm die Resultate zweifelhaft erscheinen, da auf eine etwaige Änderung des molekularen Zustandes des Lösungsmittels keine Rücksicht genommen sei; dieser von J. J. Thomson und ihm gemachte Einwand sei bisher von niemandem beantwortet worden.[1]) Crompton fragt, ob Versuche

---

[1]) Dies ist falsch; denn derselbe Einwand ist von E. Wiedemann gemacht und von M. Planck, sowie vom Referenten widerlegt worden (vgl. **2**, 241, 243 und 343. 1888)

mit verschiedenen Gehalten angestellt worden sind. Diese und andere Einwände werden von Ramsay in genügender Weise erledigt. *W. O.*

---

**132. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren** von V. H. Veley (Chem. N. **59**, 202. 1889). Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit von Kupferkugeln in einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure untersucht. Durch stetige Bewegung der Kugeln wurden lokale Wirkungen vermieden. Es ergab sich, dass wenn die Temperatur in arithmetischer Reihe stieg, die Reaktionsgeschwindigkeit in geometrischer Reihe zunahm, wie das meist bei chemischen Vorgängen der Fall ist. Zwischen 41·3 g und 23·5 g pro Liter ist die Geschwindigkeit proportional der Schwefelsäuremenge. Vermehrt man das Bichromat, so steigt die Geschwindigkeit anfangs schnell an, nimmt aber bald ab, und über eine bestimmte Menge hinaus wird die Wirkung weiterer Zusätze Null. *W. O.*

---

**133. Über die Raoultsche Methode der Molekulargewichtsbestimmung in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie** von R. Anschütz (Berl. Ber. **22**, 980—983. 1889). Der Verf. hat nach der Raoultschen Methode das Molekulargewicht des Diacetyltraubensäuredimethyläthers, eines „unzweifelhaft" polymeren Körpers untersuchen lassen, aber nur das Molekulargewicht eines Weinsäureäthers erhalten. Statt daraus den Schluss zu ziehen, dass auch diese Traubensäureverbindung wie alle anderen nur im festen Zustande existenzfähig ist, schliesst er, dass die Raoultsche Methode zwischen Isomerie und Polymerie nicht entscheiden könne. *W. O.*

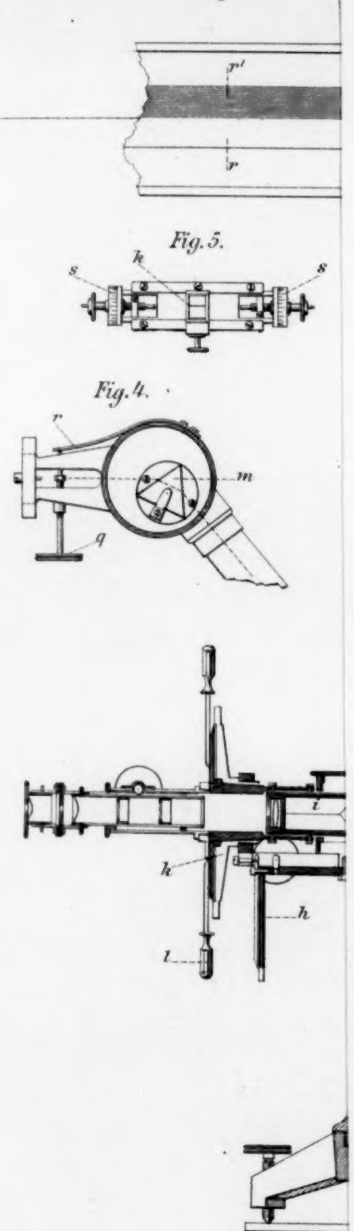
---

**134. Die Dissociation von Zink- und Cadmiumoxyd in den Dämpfen ihrer Metalle** von H. N. Morse und J. White (Amer. Chem. Journ. **11**, 258—263. 1889). Zu Erklärung des bekannten Versuches von Deville, nach welchem nichtflüchtige Stoffe, wie Zinkoxyd und -sulfid in einem langsamen Wasserstoffstrome scheinbar sublimieren (was Deville auf eine Zersetzung und Wiederbildung zurückführte) glauben die Verfasser andere Annahmen machen zu müssen. Nach ihnen wird ein zusammengesetzter Stoff *A, B* bei Gegenwart eines der Zersetzungsprodukte, z. B. *A*, leichter zerfallen als ohne dieselben, weil die Verwandtschaft des zugeführten *A* zu *B* die Trennung des Stoffes *B* von *A* erleichtern. (Auf eine Diskussion dieser bedenklich erscheinenden Annahme soll nicht eingegangen werden). Die Verfasser beobachten demgemäss, dass Zinkoxyd, welches im Vakuum einer Sprengelpumpe bis zum Erweichen der schwerflüssigen Glasröhre ohne Dissociation erhitzt werden konnte, Sauerstoff ausgab und eine scheinbare Sublimation erfuhr, wenn Dämpfe von metallischem Zink entwickelt und über das Oxyd geleitet wurden.

Ähnliche, wenn auch nicht so deutliche Ergebnisse wurden mit Cadmiumoxyd erhalten. *W. O.*

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.


Fig. 1.
r'
r
Fig. 5.
s
k
s
Fig. 4.
r
m
q
i
k
h
l

mit verschiedenen Gehalten angestellt worden sind. Diese und andere Einwände werden von Ramsay in genügender Weise erledigt. *W. O.*

---

132. **Die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren** von V. H. Veley (Chem. N. **59**, 202. 1889). Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit von Kupferkugeln in einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure untersucht. Durch stetige Bewegung der Kugeln wurden lokale Wirkungen vermieden. Es ergab sich, dass wenn die Temperatur in arithmetischer Reihe stieg, die Reaktionsgeschwindigkeit in geometrischer Reihe zunahm, wie das meist bei chemischen Vorgängen der Fall ist. Zwischen 41·3 g und 23·5 g pro Liter ist die Geschwindigkeit proportional der Schwefelsäuremenge. Vermehrt man das Bichromat, so steigt die Geschwindigkeit anfangs schnell an, nimmt aber bald ab, und über eine bestimmte Menge hinaus wird die Wirkung weiterer Zusätze Null. *W. O.*

---

133. **Über die Raoultsche Methode der Molekulargewichtsbestimmung in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie** von R. Anschütz (Berl. Ber. **22**, 980—983. 1889). Der Verf. hat nach der Raoultschen Methode das Molekulargewicht des Diacetyltraubensäuredimethyläthers, eines „unzweifelhaft" polymeren Körpers untersuchen lassen, aber nur das Molekulargewicht eines Weinsäureäthers erhalten. Statt daraus den Schluss zu ziehen, dass auch diese Traubensäureverbindung wie alle anderen nur im festen Zustande existenzfähig ist, schliesst er, dass die Raoultsche Methode zwischen Isomerie und Polymerie nicht entscheiden könne. *W. O.*

---

134. **Die Dissociation von Zink- und Cadmiumoxyd in den Dämpfen ihrer Metalle** von H. N. Morse und J. White (Amer. Chem. Journ. **11**, 258—263. 1889). Zu Erklärung des bekannten Versuches von Deville, nach welchem nichtflüchtige Stoffe, wie Zinkoxyd und -sulfid in einem langsamen Wasserstoffstrome scheinbar sublimieren (was Deville auf eine Zersetzung und Wiederbildung zurückführte) glauben die Verfasser andere Annahmen machen zu müssen. Nach ihnen wird ein zusammengesetzter Stoff $A, B$ bei Gegenwart eines der Zersetzungsprodukte, z. B. $A$, leichter zerfallen als ohne dieselben, weil die Verwandtschaft des zugeführten $A$ zu $B$ die Trennung des Stoffes $B$ von $A$ erleichtern. (Auf eine Diskussion dieser bedenklich erscheinenden Annahme soll nicht eingegangen werden). Die Verfasser beobachten demgemäss, dass Zinkoxyd, welches im Vakuum einer Sprengelpumpe bis zum Erweichen der schwerflüssigen Glasröhre ohne Dissociation erhitzt werden konnte, Sauerstoff ausgab und eine scheinbare Sublimation erfuhr, wenn Dämpfe von metallischem Zink entwickelt und über das Oxyd geleitet wurden.

Ähnliche, wenn auch nicht so deutliche Ergebnisse wurden mit Cadmiumoxyd erhalten. *W. O.*

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Fig. 1.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 2.

Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.



# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, TH. CARNELLEY IN DUNDEE,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN DRESDEN,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

**WILH. OSTWALD**
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

**J. H. VAN'T HOFF**
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

---

## III. BAND. 6. HEFT.

MIT 1 TAFEL UND 11 HOLZSCHNITTEN.

---

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1889.

Ausgegeben am 28. Juni 1889.

# Inhalt.

Seite



---

## Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*